



***Facultad
de
Ciencias***

**Interacciones magnéticas y efectos anómalos
en aleaciones nanométricas de tierras raras**

**Magnetic interactions and anomalous effects
in Rare Earth nanometric alloys**

**Trabajo de Fin de Grado
para acceder al**

GRADO EN FÍSICA

Autora: Natalia Ripoll Álvarez

Director: Luis Fernández Barquín

Co-Directora: Elizabeth Martín Jefremovas

Septiembre – 2020

RESUMEN

El objetivo principal del presente trabajo ha sido la producción de muestras en escala nanométrica de aleaciones de Tierras Raras con el fin de estudiar las interacciones magnéticas que dan lugar a fenómenos de orden/desorden (TbCu_2) y los efectos anómalos que surgen al utilizar iones de Tierra Rara pesados (Yb).

Para ello, se ha empleado una ruta física de producción de nanopartículas como es la molienda mecánica (aproximación *Top – Down*). Las medidas de Difracción de Rayos X permiten comprobar el mantenimiento de la red cristalina en estado nanométrico.

La caracterización magnética (imantación DC, susceptibilidad AC) ha permitido comprobar los diferentes estados de orden (Antiferromagnetismo, Ferrimagnetismo) y desorden (Super Spin Glass, Superparamagnetismo, Paramagnetismo) magnéticos de las muestras producidas.

Finalmente, las medidas de calor específico permiten determinar las propiedades termodinámicas del sistema $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ bulk, evidenciando una correlación electrónica superior en esta muestra respecto de la habitual para aleaciones de Tierras Raras convencionales-metal 3d.

ABSTRACT

The aim of this work was the production of nanometric Rare Earth alloys in order to study the magnetic interactions that give rise to order/disorder phenomena (TbCu_2) and the anomalous effects that appear when using heavy Rare Earth ions (Yb).

To this effect, a physical route such as mechanical milling (*Top – Down* approach) has been used for the production of nanoparticles. X-ray diffraction measurements made it possible to verify the maintenance of the crystal lattice in the nanometric alloys.

The magnetic characterization (DC magnetization, AC susceptibility) has allowed to ascertain the different states of magnetic order (Antiferromagnetism, Ferrimagnetism) and disorder (Super Spin Glass, Superparamagnetism, Paramagnetism) of the samples produced.

Lastly, the specific heat measurements allow to determine the thermodynamic properties of the $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ bulk alloy, revealing a higher electronic correlation than the expected for conventional Rare Earth-Metal 3d alloys.

AGRADECIMIENTOS

Gracias a mi director de TFG Luis Fernández Barquín por guiar mi investigación a lo largo de estos meses y a mi directora Elizabeth Martín Jefremovas por todo el tiempo que me ha dedicado, por bajar conmigo al laboratorio en numerosas ocasiones y por todas las explicaciones sobre las cosas tan complejas y maravillosas que presenta la Física.

Gracias a mis compañeros y amigos por hacer estos cuatro años más fáciles y sobre todo gracias a mi familia por ser un apoyo incondicional en todo momento.

Índice general

1. Introducción	1
2. Interacciones magnéticas en Tierras Raras: Canje indirecto RKKY y efectos anómalos	3
2.1. Interacciones entre momentos magnéticos	3
2.2. Estado Spin Glass	4
2.3. Paso a escala nanométrica	5
2.4. Fenómenos electrónicos inusuales	5
3. Métodos experimentales y de análisis	10
3.1. Proceso de Molienda	10
3.1.1. Molino de Bolas	11
3.2. Difracción de Rayos X	13
3.2.1. Método Rietveld	15
3.3. Medidas de Calor Específico	16
3.4. Medidas de Imanación	18
4. Resultados y Análisis	21
4.1. TbCu ₂	21
4.1.1. Caracterización Estructural	21
4.1.2. Caracterización magnética	24
4.2. Yb _{0.2} Lu _{0.8} Al ₃	28
4.2.1. Caracterización Estructural	28
4.2.2. Caracterización magnética	31
4.2.3. Calor específico	31
4.3. LuNi ₃ y YbNi ₃	33
4.3.1. Caracterización Estructural	33
4.3.2. Caracterización magnética	34
5. Conclusiones	38

Capítulo 1

Introducción

La nanotecnología y las investigaciones de materiales nanométricos son fuente de un interés que va en aumento por parte de la comunidad científica y con los años va cobrando cada vez más fuerza. Esto se debe al interés que conlleva la reducción de dimensiones, obteniendo así numerosas aplicaciones novedosas.

Efectivamente, como se comprobará a lo largo de este trabajo, al reducir el tamaño de un sistema hasta la escala nanométrica, por debajo de sus dimensiones características, aparecen nuevos estados magnéticos. Entre estos estados, podría comentarse como el más representativo el Superparamagnetismo. De este modo, los estados magnéticos característicos de los estados masivos, como son el Ferrimagnetismo o el Antiferromagnetismo, se verán afectados por la reducción del tamaño. Si bien los fenómenos asociados al magnetismo de capas $3d$ incompletas han sido objeto de extenso estudio [1], existen pocas referencias acerca del magnetismo originado por capas $4f$ de configuración electrónica incompleta en sistemas de nanopartículas.

En aleaciones $4f$ predomina la interacción de canje indirecto RKKY (Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida) entre momentos magnéticos mediada por los electrones de conducción [2]. Junto a los fenómenos de orden o desorden magnéticos asociados al canje RKKY, es necesario comentar que, en sistemas donde existen fuertes correlaciones electrónicas, pueden aparecer nuevos comportamientos anómalos, como son el efecto Kondo, que provocaría la desaparición del momento magnético en sistemas donde cabría esperar estados de orden magnético, o fenómenos de valencia intermedia o valencia mixta, donde una parte de los iones de la muestra presentan un estado de valencia (e.g. Yb^{+2} , no magnético) y otros, uno diferente (Yb^{+3} , magnético), con lo que claramente, el magnetismo de la muestra se ve alterado, dando lugar a los llamados “efectos anómalos”. Si bien estos efectos, especialmente el Kondo, se han estudiado desde el punto de vista eléctrico mediante medidas de conductividad, hay escasas investigaciones previas que lo aborden desde una perspectiva magnética, dada la elevada complejidad que implica el proceso experimental, desde la producción de muestras hasta la interpretación de las medidas magnéticas.

Respecto de la aparición de estos efectos anómalos, resulta interesante comentar un estudio realizado sobre aleaciones de Ce [3], donde se observa cómo la reducción a escala nanométrica consigue efectivamente alterar el estado de valencia de los iones, observándose interacción Kondo. Otros trabajos [4] muestran un efecto similar al diluir los átomos de Yb sustituyendo una parte de los mismos por iones de Lu (no magnéticos, capa llena). Sin embargo, no hay trabajos reportados en los que se combinen ambos tipos de variaciones, es decir, llevar un sistema diluido a escala nanométrica.

Por lo tanto, el objetivo de este Trabajo Fin de Grado es adquirir conocimiento experimental, tanto de la producción de muestras como del análisis estructural y magnético de aleaciones nanométricas con Tierras Raras. Resulta conveniente destacar la complejidad asociada a la manipulación de Tierras Raras pesadas como son el Yb o el Lu, ya que requieren del control de un elevado número de paráme-

tros experimentales para garantizar tanto la producción de muestra como la correcta interpretación de resultados. De este modo, este Trabajo Fin de Grado se ha abordado con una doble filosofía: en primer lugar, se ha estudiado un sistema nanométrico de TbCu_2 , donde las interacciones de canje RKKY se encuentran bien definidas, con el fin de entender la evolución con la reducción del tamaño de estas interacciones.

Una vez entendido el canje RKKY en un sistema bien definido, se ha procedido al estudio de dos aleaciones con Yb, como son $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ (bulk y nanopartícula) y YbNi_3 (bulk), donde la presencia de este ion de Tierra Rara pesado da lugar a efectos anómalos. Asimismo, se ha producido y caracterizado una muestra de LuNi_3 con el fin de discriminar los efectos magnéticos asociados al Ni (ya que el Lu^{+3} es no magnético). En segundo lugar, el otro fin que se ha perseguido es establecer que el objetivo de haber seleccionado estos materiales no es otro que el de abrir nuevos campos de investigación futura, lo que requiere de manera intrínseca indagar en materiales absolutamente desconocidos.

Así, por tanto, el desarrollo de esta memoria se ha estructurado de forma que en el Capítulo 2 se recuerdan los modelos más importantes asociados a las interacciones magnéticas y efectos anómalos presentes en este tipo de sistemas. En el Capítulo 3 se repasarán las técnicas experimentales y procedimientos seguidos para la toma de medidas. Los resultados más importantes junto con su análisis se presentan en el Capítulo 4, finalizando con las conclusiones en el Capítulo 5.

Capítulo 2

Interacciones magnéticas en Tierras Raras: Canje indirecto RKKY y efectos anómalos

En este trabajo se han analizado los comportamientos magnéticos presentados por aleaciones intermetálicas de Tierras Raras con metales de transición (Cu, Al, Ni). Mientras que los iones de Tierras Raras se caracterizan por su configuración electrónica $4f$, los metales de transición presentan una última capa ocupada correspondiente con orbitales $3d$. El objetivo de este capítulo es presentar, en primer lugar, los fenómenos magnéticos asociados a orbitales $4f$ (canje indirecto RKKY) para a continuación, introducir los efectos anómalos que pueden ocurrir en Tierras Raras pesadas, como es el caso del Yb.

2.1. Interacciones entre momentos magnéticos

Las tierras raras, al tener una configuración $4f$, experimentan un magnetismo localizado. Esta última capa se ve incompleta en compuestos metálicos mientras que los electrones de las capas $5d$ y $6s$ se encuentran en la banda de conducción. De este modo, la interacción entre los momentos magnéticos no puede ser directa ya que no hay solapamiento entre las funciones de onda espaciales. Es por ello que estas aleaciones presentan un canje indirecto o comunicación indirecta entre momentos magnéticos, también denominado RKKY según el modelo de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida [5]. La interacción en el canje indirecto se produce mediante la polarización de la nube de carga y está mediada por los electrones de conducción. Esta es de largo alcance y tiene un carácter oscilatorio que se va atenuando con la distancia (Figura 2.1).

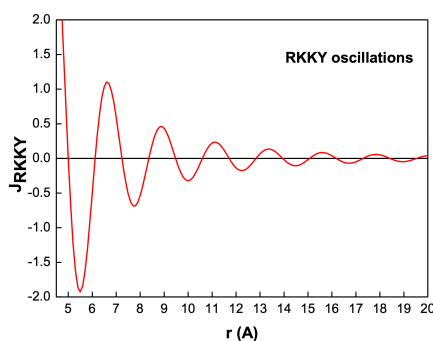


Figura 2.1: Gráfica en la que se muestra el carácter oscilatorio de la interacción indirecta RKKY. Esta se corresponde con una fase ferromagnética para los valores positivos del eje de ordenadas y antiferromagnética para los valores negativos. Se observa cómo se va atenuando con la distancia.

El carácter oscilatorio de esta interacción viene modulada por la siguiente expresión cosenoidal (Ecuación 2.1):

$$J_{RKKY}(r) \sim -J^2 N(E) \frac{\cos(2k_F r)}{(k_F r)^3} \quad (2.1)$$

En función de la distancia entre los iones se tendrá un estado ferromagnético donde todos los momentos magnéticos se encuentran alineados, o antiferromagnético, donde los momentos magnéticos se agrupan en dos subredes equivalentes antiparalelas. Si las dos subredes no son equivalentes, se establece entonces un estado denominado “Ferrimagnetismo”. En caso de estar todos los iones a una misma distancia, estos tendrán el mismo carácter magnético. Sin embargo, si la red se distorsiona esta distancia cambiará y se volverá irregular creando la posibilidad de tener una mezcla de disposiciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas, lo cual dará lugar a estados de frustración y desorden magnéticos (Spin Glass, explicados en detalle en la siguiente sección).

2.2. Estado Spin Glass

Uno de los estados que se presentará en las aleaciones analizadas es el de Spin Glass (SG). Este es un estado magnéticamente desordenado y frustrado. Un sistema frustrado es aquel que a pesar de tener disponibles distintos estados, ninguno minimiza las interacciones para conseguir estar en el estado fundamental o de mínima energía. Esto provoca que el sistema adopte un estado de forma aleatoria donde los espines están desordenados produciendo un cierto nivel de frustración. La frustración puede ser causada por dos factores, un random-bond o un random-site. El random-bond se debe a la competición entre interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas que surgen a partir del carácter oscilatorio de la interacción RKKY (Figura 2.1). El suceso de random-site ocurre cuando en una posición atómica no se encuentra el átomo al que le corresponde dicha posición en la red (e.g. si en el lugar de Tb, se colocase un átomo de Cu en una aleación de TbCu₂).

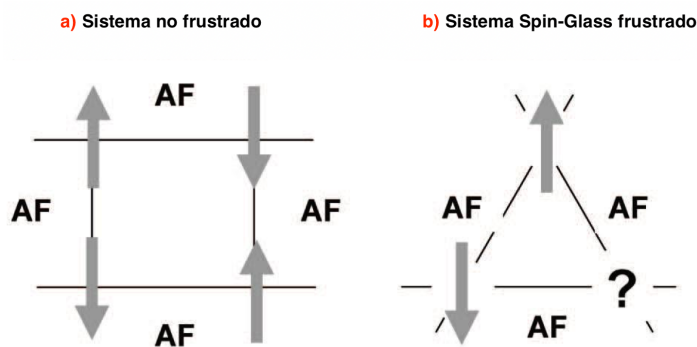


Figura 2.2: Esquema en el que se muestra un sistema no frustrado (a) y un sistema Spin Glass frustrado (b) en el que se observa cómo la componente con el signo de interrogación, al adoptar cualquiera de las disposiciones posibles, siempre va a incumplir la disposición antiferromagnética por alguna de las direcciones. [6]

De este modo, conviene destacar que el estado Spin Glass presenta dos contribuciones: el desorden magnético y las interacciones RKKY. Para maximizar la fase de Spin Glass se necesita encontrar un equilibrio entre ambas. Asimismo, la transición SG es de fase cooperativa y da una señal estrecha. En las medidas Field Cooling (medidas de imanación durante el enfriamiento del sistema con un campo aplicado, explicado en detalle en la sección 3.4), como se comprobará en el capítulo de resultados, se manifiesta una mayor interacción cuanto menos pendiente presente la curva. Si se encontrase un sistema en el que los espines no interactuasen (contrario al RKKY que corresponde a un sistema interactuante) se tendría un sistema superparamagnético (SPM).

2.3. Paso a escala nanométrica

Algunas de las aleaciones que han sido objeto de estudio se han llevado a escala nanométrica (TbCu_2 y $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$) mediante un proceso de molienda para observar las diferencias en su estructura y comportamiento en relación a su estado masivo.

Cuando un sistema pasa a la escala nanométrica se empiezan a apreciar los efectos relacionados con la naturaleza cuántica de los momentos magnéticos. Los dos factores involucrados en los cambios de propiedades son principalmente el tamaño de la partícula y su superficie. Al reducir el tamaño de la partícula el espacio de confinamiento de los átomos se disminuye. Así, se vuelven relevantes las longitudes de correlación ya que se generan influencias en los sistemas a medida que la distancia entre ellos disminuye. Así mismo, los átomos de superficie cobran gran importancia ya que representan un mayor porcentaje de los átomos totales del sistema. Al diferir en la coordinación atómica con los átomos del interior de la estructura sus propiedades magnéticas cambian. Las propiedades físicas también pueden verse alteradas debido a un cambio en los momentos magnéticos de dichos átomos de superficie. Hay que tener en cuenta que hay un cambio de dimensionalidad entre las nanopartículas de superficie, que se pueden considerar bidimensionales, y las partículas de interior que serían tridimensionales.

La reducción del tamaño de partícula también conlleva una reducción de la energía magnetostática, que es proporcional al volumen. Esto a su vez provocará la creación de partículas monodominio debido a que será menos favorable la creación de paredes de dominio desde un punto de vista energético (el coste energético de la formación de paredes de dominio es superior a la energía ganada en la reducción de la energía magnetostática).

En un sistema de partículas monodominio donde estas se encuentren aisladas (muy separadas unas de otras) sin interactuar, los momentos magnéticos variarán de forma independiente. Esto significa que cada partícula tendrá un comportamiento superparamagnético.

2.4. Fenómenos electrónicos inusuales

Si bien en la mayoría de Tierras Raras ligeras los fenómenos magnéticos observados pueden entenderse dentro del marco de las interacciones RKKY, existen una serie de fenómenos, especialmente ligados a las Tierras Raras pesadas (Yb, Ce), que dan lugar a efectos anómalos, como son la valencia intermedia o el efecto Kondo. A continuación se darán una serie de pinceladas que ayudarán a entender la Física que subyace en esta fenomenología.

Virtual Bound State Model

Uno de los modelos cuya comprensión es básica para el entendimiento de los sistemas analizados es el Virtual Bound State Model (VBS). Este se basa en un sistema de electrones s (host) en el que se introduce una impureza magnética d o, en esta ocasión, f . El Hamiltoniano de este sistema se correspondería entonces con la siguiente expresión:

$$H = KE(se^-) + KE(de^-) + U_{dd}(\text{Coulomb}) + V_{sd}(\text{mixing}) \quad (2.2)$$

donde $KE(se^-)$ y $KE(de^-)$ representan las energías cinéticas asociadas a los electrones s y d respectivamente, el término $U_{dd}(\text{Coulomb})$ se corresponde con la repulsión Coulombiana y $V_{sd}(\text{mixing})$ se denomina el factor de mixing. Estos dos últimos términos se explicarán a continuación.

La energía cinética tiende a generar el movimiento de electrones, haciéndolos saltar de una posición a otra. Sin embargo este cambio de posición únicamente podrá generarse cuando el electrón salte a posiciones contiguas (no puede dar saltos en la red hacia cualquier sitio). En el proceso de colocación, los electrones tienen que seguir el Principio de Exclusión de Pauli, colocándose con espines opuestos.

No obstante, el tener dos electrones cerca genera una repulsión coulombiana ($U_{dd}(Coulomb)$), por lo que es necesario encontrar un equilibrio en toda la red entre la repulsión coulombiana y la ganancia de energía cinética. Como consecuencia, se genera un desplazamiento de energía entre las sub-bandas de espín *up* y *down*.

Según la teoría de bandas simple, un sistema se considera un aislante cuando la separación entre sus estados ocupados y desocupados es suficientemente grande. Sin embargo, existen sistemas fuertemente correlacionados que son aislantes a pesar de mostrar una disposición energética con la que cabría esperar un comportamiento de sistema conductor.

Así, a medida que aumenta el número de electrones, se aumenta la repulsión entre los mismos, aumentando por tanto la separación entre los estados energéticos ocupados. De este modo, es posible que, si las correlaciones electrónicas son lo suficientemente grandes, se abra un gap energético entre las densidades energéticas, dando lugar a un aislante. Un caso práctico de este comportamiento se observa en un aislante de Mott ($(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ [7]). Esta es una sustancia que debería ser conductora según la teoría de bandas simple. Sin embargo, es un aislante, ya que la separación entre las sub-bandas *up* y *down* debido a la repulsión de electrones es tal que se abre un gap. Este efecto, no explicable en el marco de la teoría del líquido de Fermi, sólo puede ser explicado si se tienen en cuenta las correlaciones electrónicas.

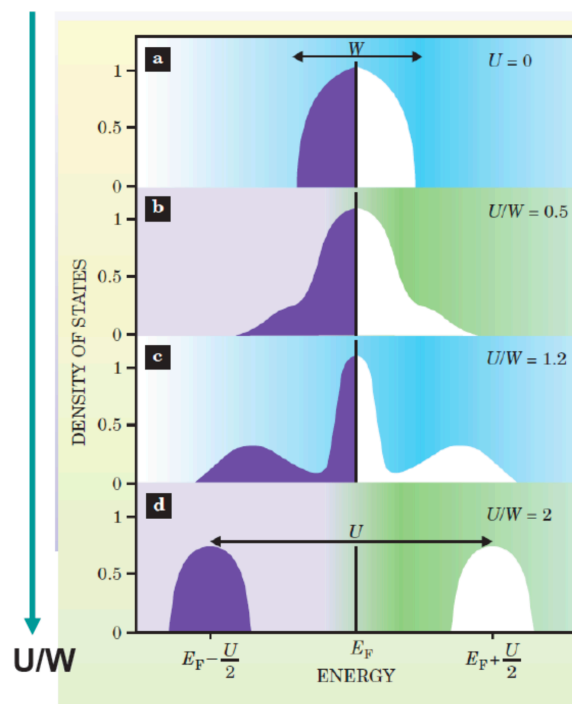


Figura 2.3: Representación de la densidad de estados en función de la energía. Se observan las variaciones que experimentan los estados con los cambios en el ancho de la banda W . A medida que el término correspondiente a la energía de repulsión U aumenta, también lo hace la separación entre los estados energéticos llegando a estar totalmente separados (d) como ocurre en el caso de un aislante. En el centro viene indicada la energía de Fermi (E_F). [8].

Por otro lado, como se ha mencionado antes, también se tiene un término de mixing $V_{sd}(mixing)$. El fenómeno de mixing también se conoce como hibridación y ocurre cuando los electrones de la última capa (en el caso de las tierras raras los electrones en la capa 4f) se empiezan a relacionar (hibridar) con los electrones de conducción del metal de transición (estados s y d) sin perder por completo el carácter localizado. Esto solo sucede cuando el nivel energético de Fermi se vuelve muy próximo al nivel 4f del compuesto.

Dicho término de mixing tiene dos efectos sobre el sistema: Por un lado puede provocar que la densidad de estados de la impureza baje en energía y por otro lado que se ensanche. Este shift en la energía es inversamente proporcional al ancho de la banda (cuanto más ancha sea menos variación en la energía). La expresión que relaciona la separación o el ancho entre niveles electrónicos y el término de la matriz de mixing se corresponde con:

$$\Gamma = \pi |V_{sd}|^2 N(E_F) \quad (2.3)$$

donde E_F representa la energía de Fermi (energía del nivel más alto ocupado por los electrones a $T=0K$).

En función de los valores de Γ y E_0 (energía del nivel fundamental) se pueden dar distintos casos. Si $\Gamma \ll E_0$ la hibridación será despreciable ya que la capa $4f$ será estable. En estos casos la valencia es un número entero y puede haber presencia de un momento magnético. En el caso en el que $\Gamma < E_0$, la capa $4f$ sigue siendo estable pero se producirán pequeñas desviaciones de una valencia de número entero y se entrará en el régimen de las interacciones Kondo. Finalmente, si $\Gamma \geq E_0$ habrá un mixing fuerte con el que no habrá magnetismo. Debido a esta inestabilidad de los niveles electrónicos a causa de una fuerte hibridación, la configuración electrónica cambia y pasa de ser una configuración $4f^n$ a una mezcla de configuraciones $4f^n$ y $4f^{n-1}$ en la que los electrones siguen estando localizados. Se generan dos posibles disposiciones. La primera es denominada “Valencia mixta” y ocurre cuando las dos configuraciones electrónicas están presentes en diferentes zonas de la red. Esta es una disposición estática a diferencia de la segunda disposición posible que se denomina “Valencia intermedia”. Esta es un escenario dinámico en el que toda la red tiene la misma configuración pero esta va variando, saltando de una configuración a otra en el transcurso del tiempo.

A continuación se retomará la expresión 2.2 del Hamiltoniano del sistema y únicamente se tendrán en cuenta los dos últimos términos, el de la repulsión de coulomb y el de mixing, para poder evaluar las distintas posibilidades en función de su relación. Es necesario recalcar el hecho de que estos dos términos van “en contra” ya que el mixing presenta el acercamiento entre electrones y la repulsión de Coulomb su alejamiento.

Se presentan cuatro posibles casos dependiendo de los valores de estas magnitudes (Figura 2.4). El primer caso es cuando el término de mixing es cero ($V_{ds}=0$). La impureza se encuentra localizada y no hay desdoblamiento de niveles. Los estados no se mezclan y no se forman estados virtuales. El segundo caso sucede cuando el término de mixing es menor que la repulsión ($|V_{ds}| \ll |U_{dd}|$). En esta ocasión se forman dos sub-bandas, una *up* (llena) y otra *down* (vacía). La repulsión separa los dos niveles que se han formado y no hay transferencia pero sí que hay un momento magnético localizado debido a la diferencia de población entre las sub-bandas *up* y *down* al haber un estado virtual en la sub-banda *up* que no es accesible en la sub-bandas *down*. La tercera opción a considerar es cuando el término de mixing es comparable al de repulsión ($|V_{ds}| \approx |U_{dd}|$). Al estar bajando la magnitud de repulsión, las sub-bandas *up* y *down* pueden solapar con el nivel de Fermi y estar descompensadas con respecto a su población. En este caso se tendrá una población de sub-bandas no completa para ninguna de las dos sino que estarán parcialmente llenas. Esto es lo que da lugar al fenómeno de valencias semi-enteras ya que los electrones podrían encontrarse durante unos instantes en el estado virtual pero luego retornar a su posición. Asimismo, cabe esperar un momento magnético no semi-entero a diferencia de lo que se espera regularmente. Finalmente, como cuarto caso, se presenta el suceso donde la repulsión se “apaga” ($|U_{dd}|=0$). Ahora los estados no estarán separados. Al tener las dos sub-bandas al mismo nivel la probabilidad de poblarlas será la misma y dichas sub-bandas *up* y *down* no estarán desplazadas en energía. Esto se traduce en una desaparición del momento magnético.

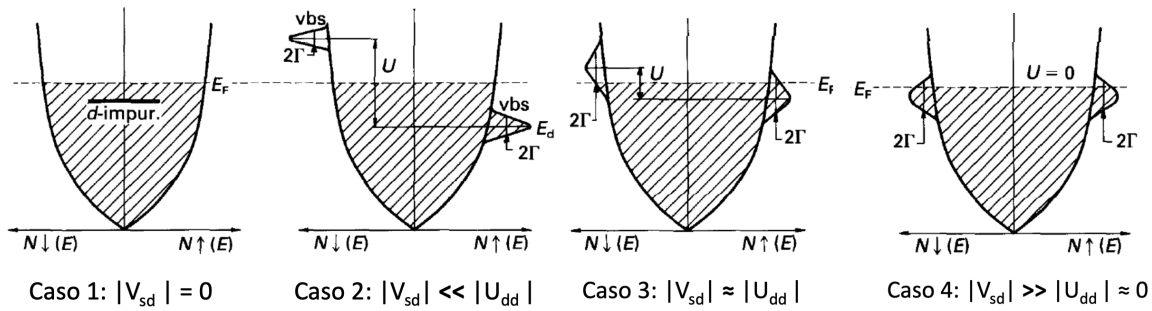


Figura 2.4: Diagrama en el que se muestran los estados en función de la relación entre el término de mixing V_{ds} y la repulsión de coulomb U_{dd} . Una línea discontinua horizontal marca el nivel de Fermi. Las sub-bandas llenas vienen representadas por un relleno con líneas en diagonal mientras que las vacías se muestran en blanco.[8]

Fenómenos asociados a la hibridación

Los fenómenos anteriormente citados (valencia intermedia, efecto Kondo y fermiones pesados) aparecen cuando el término de hibridación es relevante. Como se ha comentado anteriormente, los compuestos capaces de presentar esta configuración se denominan tierras raras anómalas o pesadas y es el caso de los iones Yb, Ce, Sm y Eu. Sus electrones $4f$ tienen un carácter deslocalizado. Esto cambia en el momento de la hibridación, que provoca un aumento en la masa efectiva de los electrones de conducción, que dejan de ser libres. Este suceso es el denominado fermión pesado o Heavy Fermion.

Por otro lado el efecto Kondo es un fenómeno localizado que consiste en un acoplamiento antiferromagnético entre los electrones $3d$ en la banda de conducción y los electrones $4f$. Dichos electrones de conducción se ven apantallados, lo que produce la aniquilación del momento magnético. Asimismo, se experimenta un aumento de la resistividad debido a la dispersión de electrones en la banda de conducción. Este efecto únicamente es visible a bajas temperaturas ya que el aumento de temperatura conlleva una mayor agitación térmica, con lo que se moverán más rápido los electrones y en una red con impurezas estos no conseguirán quedar ligados.

A su vez, cabe mencionar las diferencias entre un sistema *Kondo lattice*, donde las impurezas están localizadas (muy cerca del núcleo), y un sistema de *Single impurity*, el cual es un modelo de Kondo perfecto ya que los iones y las impurezas son pocas y están localizadas.

Diagrama de Doniach

Una vez sentadas las anteriores bases, es necesario trasladar los modelos anteriormente citados a la palestra experimental. De este modo, se ha visto que las Tierras Raras presentan tanto interacción de canje RKKY como, en su caso, hibridación de niveles, con efecto Kondo asociado. Cabe preguntarse, por tanto, qué ocurrirá en un sistema que presente ambos tipos de interacción simultáneamente. Es decir, canje indirecto RKKY (que tenderá a generar momento magnético) y fenómenos de hibridación (que tenderán al apantallamiento de los mismos). La respuesta se encuentra en una competición entre ambas interacciones, la cual viene ilustrada en lo que se conoce como “Diagrama de Doniach[9]”:

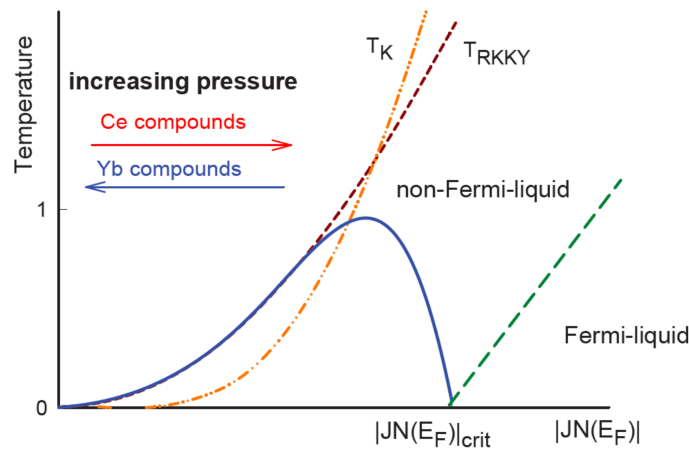


Figura 2.5: Diagrama de Doniach reflejando el comportamiento de distintos compuestos ante la competición de interacciones [10]

En el diagrama de Doniach (Figura 2.5) se observa la competición entre las interacciones Kondo y RKKY a medida que aumenta la temperatura en función del parámetro de hibridación $|JN(E_F)|$.

Las temperaturas que caracterizan las interacciones Kondo (2.4) y RKKY (2.5) se corresponden con:

$$T_K = De^{\left(\frac{-1}{2JN(E_F)}\right)} \quad (2.4)$$

$$T_{RKKY} = -J^2 N(E_F) \quad (2.5)$$

Se pueden dar distintos casos de relación entre las dos interacciones que marcarán el comportamiento del sistema en función de la intensidad de cada una, que viene representado por su temperatura característica. [11]. Si $T_{RKKY} \gg T_K$ la interacción RKKY será la que domina ordenando magnéticamente la estructura. En el caso en que $T_{RKKY} \ll T_K$, el estado fundamental del sistema será no magnético. Por último, si se tuviese $T_{RKKY} > T_K$ pero ambas tuviesen el mismo orden de magnitud, el sistema se podría ordenar magnéticamente a bajas temperaturas, sin embargo, el momento magnético del compuesto se vería reducido por el apantallamiento del efecto Kondo.

Como se observa en la Figura 2.5, hay un punto en el cual el orden magnético desaparece. Este se denomina Transición de Fase Cuántica y ocurre cuando el parámetro de hibridación toma un valor crítico ($J/T_K < \pi/2$). Se observa como la temperatura baja a cero y las características del sistema se alejan del comportamiento esperado para un líquido de Fermi.

Para conseguir pasar de un estado RKKY ordenado a uno Kondo se puede bien aplicar presión química, lo cual cambiaría la composición del compuesto, o aplicar presión hidrostática, ya que el parámetro de hibridación es muy sensible a ambas variaciones. Esto, sin embargo, tendrá un efecto diferente en los compuestos dependiendo de su configuración electrónica.

Al aplicar presión el electrón se verá forzado a salir de la banda electrónica $4f$, evento que suele incrementar la valencia de las tierras raras. En el caso del cerio, este perderá el magnetismo, pasando de una configuración $Ce^{3+}(4f^1)$ a una $Ce^{4+}(4f^0)$. Lo contrario ocurre para el iterbio que pasa de un estado no magnético $Yb^{2+}(4f^{14})$ a uno magnético $Yb^{3+}(4f^{13})$. El comportamiento de estos dos compuestos en función del parámetro de hibridación se ve ilustrado en el diagrama de Doniach 2.5

Capítulo 3

Métodos experimentales y de análisis

A continuación se detallará el proceso llevado a cabo en el laboratorio con las diferentes muestras con el fin de realizar las medidas pertinentes de difracción de rayos X, calor específico e imanación.

La muestra principal con la que se ha trabajado ha sido la de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$, producida en un horno de arco donde ha sido refundida un total de cinco veces. Las muestras en estado nanométrico se obtienen a partir del material masivo mediante una ruta física de Top-Down como es la molienda mecánica. Cabe destacar que las muestras se conservan al vacío para evitar su oxidación.

3.1. Proceso de Molienda

La molienda mecánica es una ruta física Top-Down para conseguir muestras en tamaño nanométrico. El control sobre el tiempo de molienda permite obtener nanopartículas de diferentes tamaños. El proceso para reducir el tamaño de las partículas ha iniciado con el quiebre de la muestra en un mortero de ágata seguido de su molienda en un molino de bolas. Se ha producido de esta manera nanopartículas partiendo de una muestra de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ (Figura 3.1), estructura compacta de masa $m=2,031\text{g}$.

El inicio del proceso consiste en llevar la muestra a polvo machacándola con un mortero de ágata (Figura 3.1). El ágata es un mineral, variedad del cuarzo, normalmente utilizado para moler sustancias duras ya que al tener una dureza de 7 en la escala Mohs, presenta gran resistencia a los golpes.

Antes de machacar la muestra se limpia el instrumental y se coloca papel de aluminio por debajo y por encima del mortero dejando únicamente un agujero para el mazo y así evitar la pérdida de pequeñas partículas de muestra que puedan salir despedidas. Se dan los primeros golpes para que se parta la muestra (Figura 3.2) y se van tomando distintos trozos para poder machacar poco a poco. El objetivo es conseguir un polvo micrométrico lo mas homogéneo posible ya que sino esto puede provocar la aparición de picos dobles en el espectro de difracción de rayos X. La masa de la muestra de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ bulk, después de machacar con el mortero, se corresponde con $m=1,9793\text{g}$.



Figura 3.1: Muestra de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ bulk antes de empezar a moler con el mortero. Detrás de la mano con la muestra se observa el mortero de Ágatha.

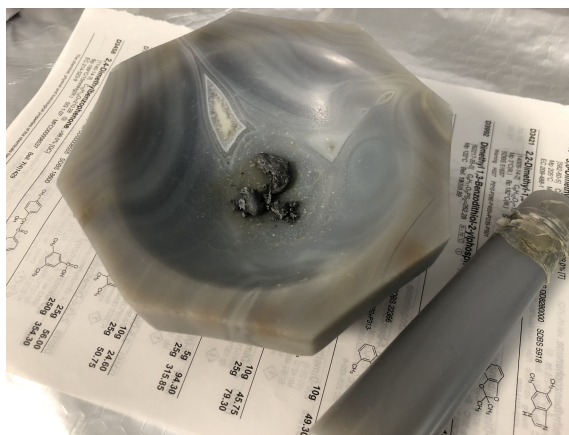


Figura 3.2: Muestra de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ bulk dentro del mortero después de haber efectuado los primeros golpes.

3.1.1. Molino de Bolas

Una vez obtenida la muestra $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ bulk en polvo, se reserva una parte para las medidas bulk y el resto se coloca en un molino de bolas para llevar a escala nanométrica. El tamaño de la partícula al final del proceso dependerá de las horas de molienda, que son acumulativas (es decir, se puede moler 10h, trabajar con la muestra y luego moler otras 10h para conseguir una muestra de 20h de molienda). En este caso se tomó la decisión de realizar una molienda total de 10h ya que se ha visto en investigaciones previas [11] que con este tiempo es suficiente para conseguir partículas nanométricas.

El molino de bolas (Figura 3.7) consiste en una plataforma giratoria en la que se colocan dos botes no metálicos de dióxido de zirconio ZrO_2 (para evitar la presencia de impurezas magnéticas que puedan afectar al proceso de medida), uno con la muestra a moler dentro y otro con polvo de vidrio para hacer de contrapeso. En el interior de los botes, aparte de los polvos correspondientes, se introducen bolas de ZrO_2 para reducir el tamaño de la muestra de forma mecánica con el golpeado.

No obstante, antes de poner la muestra a moler se requiere llevar a cabo un proceso de preparación en el que intervienen distintos instrumentos.

Preparación de la molienda

Se ha trabajado con una proporción de bolas-muestra 20:1, lo que significa que por cada 20g de bolas ha de colocarse 1g de muestra.

Para el polvo de vidrio se ha utilizado el Bote de ZrO_2 número 1 (Figura 3.3) y se ha introducido una masa de $m_{pv}=1,5642\text{g}$ junto con 11 bolas de ZrO_2 cuyo peso se corresponde con $m_c=30,1259\text{g}$. Para cerrar este bote se coloca la tapa encima de la base observando que esté alineada. A continuación se colocan las bridas y se enroscan los tornillos, primero con la mano y luego con una llave de expansión (Figura 3.4).

La muestra de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ se ha introducido en el bote de ZrO_2 número 2 (Figura 3.3). Su masa, de forma similar que para los polvos de vidrio, ha sido $m=1,5005\text{g}$. Así mismo, se han introducido el mismo número de bolas de ZrO_2 cuya masa en esta ocasión ha sido $m_c=30,1914\text{g}$. Es necesario sellar este bote con la muestra en la cámara de guantes (Figura 3.5) para evitar que esta se oxide.



Figura 3.3: Botes 1 y 2 con las bolas de ZrO_2 , el polvo de vidrio y la muestra de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ bulk respectivamente. Al rededor de cada bote se observan las tapas y las bridas con las que se cierran.



Figura 3.4: Bote 1 cerrado con las bridas y listo para colocar en el molino de bolas.

Cámara de guantes

La cámara de guantes consiste en un recinto de aislamiento en cuyo interior hay una concentración 99,9 % de gas argón, permitiendo así trabajar con muestras en una atmósfera estéril que evita la oxidación de las mismas.

En primer lugar se enciende la bomba y se mete gas argón en el puerto, con mucho cuidado de no aplicar una sobrepresión. Luego se abre la tapa y se colocan los elementos necesarios (bote a cerrar, llave y bridas) siempre con una disposición que luego permita coger las cosas con facilidad ya que una vez dentro hay que evitar un excesivo movimiento para no forzar la bomba. Una vez colocados los instrumentos y cerrada la tapa exterior del puerto se realizan las purgas: se hace vacío y se mete gas, llevando a cabo por lo menos tres purgas. También es necesario llevar a cabo una purga en los guantes antes y después de utilizarlos, siempre cambiando los guantes de látex de nuestras manos por unos limpios para evitar la contaminación del instrumento. Al finalizar el sellado se saca el bote y se apaga la bomba y la luz la cámara.



Figura 3.5: Cámara de guantes. A la izquierda se observa el puerto por el que se introducen los instrumentos tras el cual se encuentra el panel con los botones de control y el medidor de presión. En la zona central se observan los guantes y el cristal por el que se observa el recinto de trabajo.



Figura 3.6: Bote 2 con la muestra de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ bulk siendo cerrado en el interior de la cámara de guantes.

Una vez cerrados los dos botes, están listos para ser introducidos en el molino (Figura 3.7). Se abre la tapa y se colocan los botes comprobando que estén bien sujetos y no se vayan a mover, ya que sería muy peligroso que se soltasen durante el movimiento. Para programar el molino se establece en primer lugar el tiempo de molienda L , que en este caso se corresponde con cinco minutos. A continuación se programa el tiempo de espera entre moliendas P (con el fin de evitar que el sistema se sobrecaliente) que ha sido también de cinco minutos. Luego se configura el tiempo total de molienda que ha sido de 20h con 200 rpm, para así obtener una muestra de 10h de molienda. Por último, se selecciona el tipo de giro a realizar, hacia un solo lado o alternando hacia ambos lados (que ha sido el seleccionado en esta ocasión). Antes de ponerlo en funcionamiento se cierra la tapa y se gira la llave colocada en la parte superior para bloquear la compuerta.

Una vez finalizada la molienda se retira la muestra de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$, ahora de 10h, del molino. Para recuperar la muestra se han raspado las paredes del bote y las bolas de ZrO_2 con una espátula y un bisturí. Finalmente, para limpiar el bote de muestra y las bolas de dióxido de zirconio se vuelven a introducir en el molino esta vez con polvos de vidrio en el interior y se programan dos horas de molienda ya que con estas basta para limpiarlo.



Figura 3.7: Molino de bolas Retsch PM 400/2 con los botes de muestra y polvo de vidrio colocados.

3.2. Difracción de Rayos X

La caracterización estructural de las muestras se ha conseguido mediante la difracción de rayos X. Este método, a partir del fenómeno de interferencia constructiva producido cuando se dispersa un haz de rayos X a través de una muestra, permite obtener información tanto cuantitativa (como el tamaño de partícula de la muestra) como cualitativa (acerca de la simetría de la muestra) de una estructura atómica periódica (red cristalina). Ya que en este proceso únicamente interaccionan los electrones de la muestra con el haz, la intensidad registrada es proporcional a Z . Este tratamiento viene descrito por la ley de Bragg (Ecuación 3.1) que enuncia que, el doble del seno del ángulo entre el haz incidente y los planos de dispersión (θ) por la distancia entre los planos de la red cristalina d es igual la longitud de onda λ del haz de rayos X por el orden de interferencia n , que se corresponde con un número entero.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

En la toma de medidas se ha utilizado un portamuestras plano de silicio con orientación (001). Este se coloca en una base y puede programarse con rotación o sin rotación. En el caso de ser con rotación, sería necesario poner parafina para fijar el polvo al portamuestras. No obstante, esto conllevaría a no

poder reutilizar la muestra. Es por ello que se ha optado por una medida sin rotación. Es esencial dejar la zona central del portamuestras bien cubierta y plana para evitar las orientaciones preferenciales en el difractograma (Figuras 3.8 (a) y (b)). Al colocar el sistema en el instrumento de rayos X hay que tener cuidado ya que en el acoplamiento hay un imán que puede hacer que la muestra salte y se disperse (Figuras 3.9 (a) y (b)).

El ángulo de barrido (2θ) en el análisis ha sido de 10° a 110° con incrementos de 0.01° midiendo durante 1 segundo en cada paso tomando varios difractogramas para tener una buena relación señal-ruido. Así mismo, se ha programado con una intensidad de corriente y voltaje de 40kV y 25mA, hasta los que hay que llegar de forma progresiva para evitar que el tubo se rompa.

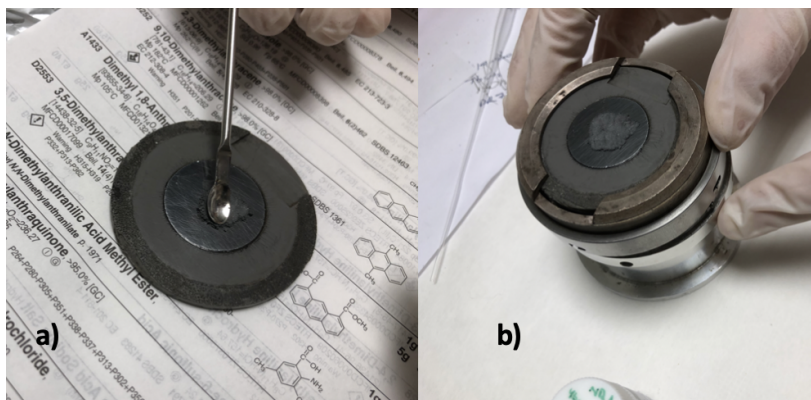


Figura 3.8: a). Muestra de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ bulk molida con mortero siendo colocada encima del porta muestras plano de silicio. b). Colocación del porta muestras plano en la base.

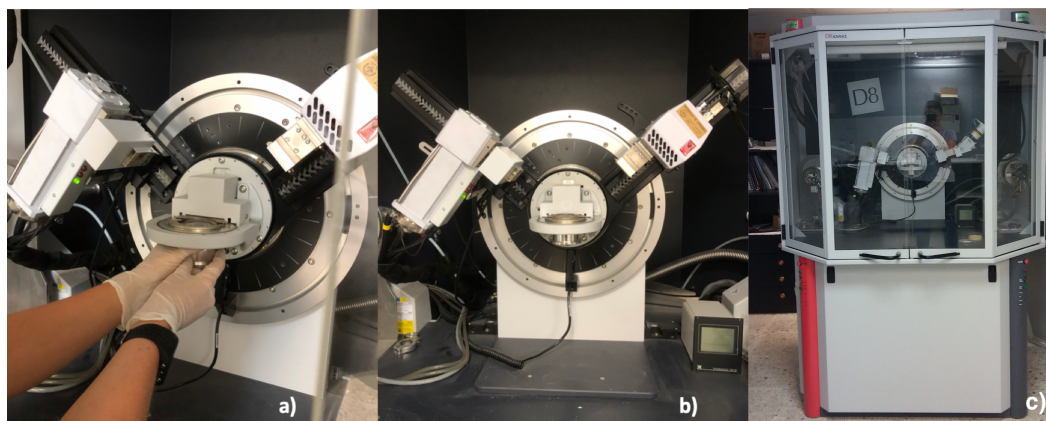


Figura 3.9: a). Colocación del sistema porta muestras en el instrumento de rayos X. b). Instrumento de rayos X con la muestra colocada y lista para empezar a medir. c). Difractómetro rayos X "Bruker D8 Advance".

Cabe destacar algunas de las características principales del difractómetro "Bruker D8 Advance" (Figura 3.9). Este es un sistema cuyo ángulo de escaneo es de geometría $\theta - \theta$ (geometría de Bragg-Bentano) y puede ir desde $2\theta = 5^\circ$ hasta $2\theta = 140^\circ$. Los incrementos son controlados con un goniómetro que permite variaciones de hasta $\Delta\theta = 0.0005^\circ$. Asimismo, el instrumento presenta un mecanismo que permite el cambio de lámparas de rayos X de forma rápida para así poder modificar la longitud de onda de los rayos incidentes. En este caso se ha utilizado una radiación de $\text{Cu-K}\alpha$ con longitud de onda $\lambda = 1.5425\text{\AA}$.

3.2.1. Método Rietveld

El análisis de la difracción de rayos X de las muestras se ha basado en el Método de Rietveld, que consiste en ir refinando de forma iterativa los distintos parámetros hasta que la diferencia entre el modelo teórico y el patrón de difracción sea mínima. Este método caracteriza la muestra, determinando las distintas fases presentes y los parámetros de estructura cristalina, utilizando la técnica de los mínimos cuadrados. El programa que desarrolla este método y ha sido usado para el análisis es FullProf.

Para comenzar con el análisis se abren los datos del difractograma con WinPlotr, después de haber sido modificados para su correcta lectura. Se empieza determinando el background, para lo que se insertan puntos a lo largo de la base del patrón de difracción. Es importante tomar un número adecuado de puntos y situarlos lo más centrados posible en la base de los picos. Los valores del background se guardan y se incorporan al fichero Rietveld, donde hay que introducir las diferentes fases que pueden estar presentes en la muestra. Para cada una de ellas hay que especificar el número de átomos presentes, el espacio de grupo y los parámetros de malla.

Para refinar los parámetros se utiliza un código de dos números, donde el primero indica la importancia del parámetro y en que lugar tiene que ser refinado y el segundo indica si tiene que ser refinado o no. Si tenemos distintas fases, los parámetros se refinan según su importancia en la muestra, siendo los primeros parámetros a refinar los de la Fase 1, luego los de la Fase 2 y así sucesivamente.

El primer parámetro a refinar es el factor de escala de cada una de las fases. Se ponen los códigos correspondientes y se ejecuta el programa. Una vez que los parámetros estén refinados normalmente se retorna su código a cero, con excepción del factor de escala, que es el único factor que se suele dejar refinando en todas las iteraciones. A continuación se hace la corrección del cero y posteriormente el refinamiento del primer punto del background. En caso de que el background sea poco uniforme se pueden tomar dos puntos más después de haber refinado el primero. Los siguientes parámetros a refinar en orden de ejecución son los parámetros de malla, el desplazamiento isótropo de los picos a causa de la temperatura (B_{ov}), el factor de Strain de la muestra (X) y su tamaño (Y). Estas dos últimas variables es importante no refinarlas en una sola ejecución sino poco a poco.

Después de haber llevado a cabo esos ajustes, se realizan refinamientos generales según el comportamiento de la curva teórica y su diferencia con el patrón de difracción experimental para conseguir unos valores de X e Y . Los valores finales del tamaño y del Strain se obtienen realizando el promedio de los resultados obtenidos en varias repeticiones del método (en las siguientes repeticiones se toman más factores para refinar como la forma del pico y los factores de ocupación atómica). Cabe destacar que en este caso no hace falta refinar las posiciones atómicas dentro de la celda unidad ya que tienen valores enteros. Tampoco ha hecho falta refinar los parámetros de Cagliotti del difractómetro (U , V y W) que se han pasado directamente con un fichero al haber sido calculados utilizando una muestra de Hexaboruro de Lantano (LaB_6) cuyos picos son considerablemente finos y permiten determinar con gran precisión la contribución del instrumento de medida a la ampliación de los picos. La resolución del instrumento varía en función de los parámetros de Cagliotti según la Ecuación 3.2.

$$H = \sqrt{U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W} \quad (3.2)$$

Cabe destacar que se ha comprobado la coherencia de los valores obtenidos mediante este análisis a través de un cálculo teórico con la ecuación de Scherrer (Ecuación 3.3). Esta expresión relaciona la dimensión de la partícula D con la anchura del pico $B(2\theta)$, que se introduce en radianes.

$$B(2\theta) = \frac{k\lambda}{\tau \cos \theta} \quad D = \frac{4}{3}\tau \quad (3.3)$$

La longitud de onda de la radiación viene representada por λ , mientras que θ es el ángulo de incidencia (posición del pico) y k es una función de forma que en este caso toma el valor de $k=1$ ya que las partículas de la muestra son esféricas.

Así mismo, la contribución del Strain (ε) viene dada por la siguiente ecuación:

$$B(2\theta) = 4\varepsilon \cdot \tan \theta \quad (3.4)$$

3.3. Medidas de Calor Específico

La capacidad calorífica de una muestra representa su facilidad para experimentar cambios de temperatura cuando se le suministra calor. En otras palabras, es la energía a la que hay que someter la muestra para que esta aumente su temperatura una unidad.

Para llevar a cabo las medidas pertinentes, la muestra tiene que estar compactada evitando que haya aire. Por ello es necesario tener la muestra en pastilla, que se consigue utilizando el pastillero y la prensa hidráulica (Figura 3.10).

En el caso de la muestra $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ bulk, se ha introducido una masa de $m = 43,8$ mg en el pastillero de 5mm (que se corresponde con el diámetro de la pastilla). Al cerrar el pastillero por arriba y por abajo con dos pequeños pistones metálicos es importante colocarlos con el lado liso de cara a la muestra y el lado estriado hacia fuera. Una vez cerrado el pastillero con el tercer y mayor pistón, este se coloca dentro de la prensa hidráulica lo más centrado posible para conseguir una pastilla homogénea y uniforme.

Para comprimir la muestra se baja la palanca, jamás sobrepasando una presión de 2 toneladas ya que se podría partir el pastillero. Hay que bajar la palanca y subir la presión un mínimo de tres veces. Una vez realizada la compresión se gira la llave lateral para abrir muy despacio sin dejar que la aguja baje bruscamente. Se retira el pastillero, sacando los pistones y empujando ligeramente para sacar la pastilla. Es muy fácil que la pastilla de muestra se parta en el proceso de extracción, por ello es importante tener en cuenta que si no se ha colocado la masa suficiente de muestra (que suele ser como mínimo $\sim 30\text{mg}$) esta no se compactará o la pastilla será demasiado frágil.

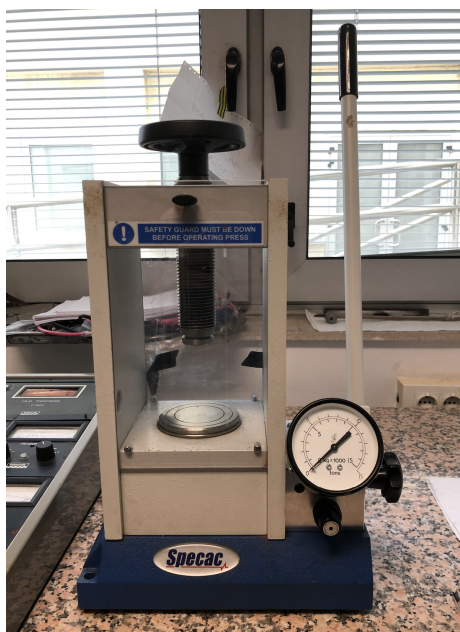


Figura 3.10: Pastillero con el que se ha compactado la muestra.

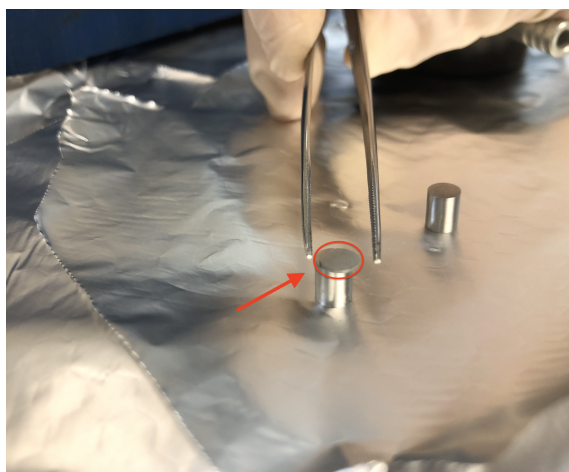


Figura 3.11: Pastilla de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ bulk compactada con el pastillero. La pastilla se encuentra señalada por una flecha y un círculo en color rojo.

Las medidas de la capacidad calorífica se han llevado a cabo con un dispositivo de diseño cuántico PPMS (Physical Property Measurement System). El PPMS (Figura 3.12) es un instrumento que permite realizar medidas de resistividad (ρ), calor específico (c_p) e imanación (M). Su funcionamiento

se basa en la presencia de un sistema EverCool, que consiste en un criogenizador que condensa y licúa el helio gas directamente dentro del Vaso Dewar, que proporciona aislamiento térmico y disminuye las pérdidas de calor por conducción, convección y radiación.



Figura 3.12: Dispositivo de diseño cuántico PPMS (Physical Property Measurement System).

Antes de medir hay que calibrar la grasa, colocando una muy pequeña cantidad de la misma en un puck (Figura 3.13) con la ayuda de una aguja. Antes de colocarla hay que limpiar con alcohol el centro donde se deposita la muestra con mucho cuidado de no tocar los cables. Mientras se manipula el puck hay que tener la bomba encendida para que haga succión y este no se levante. El calibrado de la grasa es esencial ya que la muestra se va a colocar encima de ella y es necesario saber cuánto absorbe para luego poder restárselo a los resultados obtenidos.

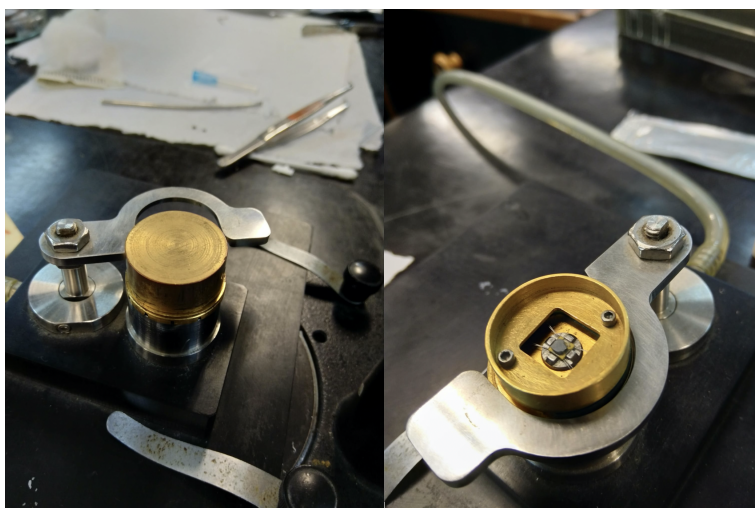


Figura 3.13: Adaptador puck en el que se coloca la muestra para las medidas en el PPMS. La muestra se coloca en la plataforma central unida al puck mediante ocho cables, dos en cada esquina de la base.

Para introducir la grasa primero se tapa el puck utilizado, que se corresponde con el número 16. Posteriormente se coge el puck con la parte de abajo del palo transportador, se abre la tapa del PPMS y se introduce hasta depositarlo en la base del instrumento. Se saca el palo transportador después de liberar el puck y se introduce el aislador térmico (Figura 3.12), que tiene que haber sido limpiado con alcohol antes de ser introducido, cerrando la tapa con la brida. Para programar la medida de la

grasa se selecciona configurar Addenda.

Para medir el calor específico de la muestra esta se coloca en forma de pastilla en el puck, encima de la grasa. La pastilla tiene que haber sido recortada en forma de cuadrado para que tenga la misma forma que la base.

3.4. Medidas de Imanación

La imanación de una sustancia es el momento magnético dipolar por unidad de volumen y su medida manifiesta el efecto causado en los momentos magnéticos cuando dicha muestra se encuentra bajo la influencia de un campo magnético externo. Dependiendo de la respuesta de la muestra ante dicho campo magnético externo, los materiales se pueden clasificar principalmente en ferromagnéticos, antiferromagnéticos, ferrimagnéticos y paramagnéticos.

La imanación de un compuesto se puede medir con un dispositivo superconductor de interferencia cuántica, también denominado magnetómetro SQUID (Figura 3.14), que se basa en la separación de dos superconductores mediante un aislante. Esta disposición de los materiales es denominada Unión de Josephson y los magnetómetros se pueden clasificar en función del número de uniones presentes. El funcionamiento de la Unión de Josephson se basa en el fenómeno del efecto túnel que experimentan los electrones acoplados (pares de Cooper) al atravesar de un superconductor a otro.

El diseño del dispositivo permite realizar medidas de campos magnéticos con una precisión de hasta 10^{-7} emu en condiciones óptimas, siendo así el instrumento de medida de campos magnéticos con mayor sensibilidad (a mayor número de uniones de Josephson, mayor sensibilidad del instrumento).

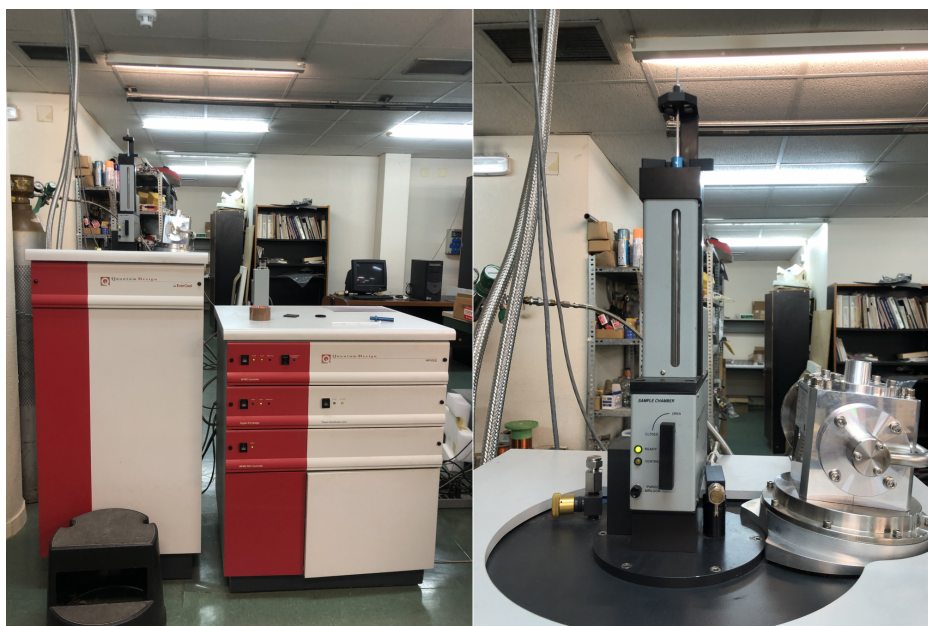


Figura 3.14: Magnetómetro SQUID. A la derecha se muestra el brazo superior del instrumento, precámara por donde se introduce la muestra y se hace el vacío.



Figura 3.15: Preparación de la muestra para realizar medidas con el magnetómetro SQUID. A la izquierda se muestra la cápsula con la muestra en el interior de la pajita y a la derecha la muestra acoplada a la varilla y posicionada a la altura correspondiente.

El procedimiento a seguir para realizar medidas con este instrumento empieza con la colocación de la muestra en una pequeña cápsula. En el caso de la muestra de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ bulk se ha introducido una masa de $m = 40,619$ mg. Es muy importante tener en cuenta la masa de muestra utilizada, ya que los resultados de las medidas pueden variar significativamente si esta cambia. Se empuja la muestra con un poco de algodón y se sella la cápsula con cinta adhesiva del estilo «kapton» ya que es resistente a bajas temperaturas. La cápsula se coloca a su vez en el centro de una pajita de plástico a una altura determinada y se introducen dos topes de plástico, uno por arriba y otro por abajo, para evitar que se mueva (Figura 3.15). Antes de introducir la muestra en el SQUID hay que hacer pequeños agujeros a lo largo de la pajita con una aguja (incluido uno en el medio de la cápsula) para que pueda salir el aire fácilmente en el proceso de purga.

La muestra se posiciona cerca del sensor con una varilla de fibra de carbono en la que hay que colocar correctamente la pajita con ayuda de una regla de madera, de forma que la muestra dentro de la pajita quede a la altura de la muesca señalada. A continuación, se empieza introduciendo la varilla por la parte de la muestra, siempre con el punto blanco de indicación hacia delante. Para que no entre oxígeno en la máquina, antes de realizar las medidas es necesario hacer el vacío en la precámara con la manivela cerrada (si entrase oxígeno dentro del SQUID, este se congelaría y solidificaría en el interior lo que podría estropear el instrumento de medida). Una vez realizada la purga se abre la compuerta y se introduce la varilla.

Antes de iniciar las medidas es necesario centrar la muestra, con lo que se necesita una señal obtenida mediante la aplicación de campo. El campo aplicado se puede subir de dos formas: de forma directa (No overshoot) en la que el campo va incrementando hasta llegar al valor deseado o de forma indirecta (Oscillate) donde el campo oscila aumentando y disminuyendo hasta estabilizarse en el valor deseado (este último comando para el campo se suele utilizar, por ejemplo, cuando se necesita desimantar una muestra). La respuesta del SQUID al proceso de calibrado es una gráfica con una curva similar a una función sinusoidal.

La primera muestra preparada no se ha conseguido centrar correctamente, por lo que se ha tenido que recurrir a calibrar el instrumento (Figura 3.16) con unas pequeñas esferas de níquel como muestra y posteriormente colocar la pajita con $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ bulk sin modificar la configuración. Esto puede deberse a una emisión de señal magnética muy baja por parte del Yterbio, que estaba siendo apantallado por la señal diamagnética del Aluminio. Generalmente una señal diamagnética es de menor intensidad que una paramagnética por lo que esto nos permite comprobar que el magnetismo en la

muestra de Yb es muy débil.

Mediante el enfriamiento del instrumento con helio líquido comprimido se puede llegar hasta una temperatura mínima de 2K. Se llevan a cabo tres fases de medidas con el SQUID, el Zero Field Cooling (ZFC), el Field Cool Cooling (FCC) y el Field Cool Warming (FCW) en las que se registra la respuesta magnética de la muestra como función de la temperatura. Es importante programar el sistema de forma que la muestra reciba la misma señal por los dos lados.

Para llevar a cabo medidas en el régimen ZFC primero se enfría la muestra sin aplicar un campo magnético externo ($H=0\text{Oe}$), llevándola desde temperatura ambiente hasta aproximadamente los 2K. A continuación, se enciende el campo magnético (constante) y se realiza la medida subiendo en temperatura. Posteriormente se procede a medir, sin apagar el campo, la rama FCC desde temperatura ambiente hasta 2K. Finalmente, desde 2K hasta 300 K, sin cambiar el campo magnético, se mide el FCW.

Las medidas de imanación en función del campo, $M(H)$, se realizan fijando la temperatura y midiendo con una variación de campo desde $H=0\text{Oe}$ hasta $H=5\cdot 10^4\text{Oe}$ (5T). A continuación se baja el campo a $H=-5\cdot 10^4\text{Oe}$ y se vuelve a subir hasta $H=5\cdot 10^4\text{Oe}$. Así, el resultado de las medidas es un ciclo de histéresis.

Con respecto a las medidas de susceptibilidad (χ) AC, estas se realizan aplicando un campo oscilante de baja intensidad (h_{AC}) y se mide la imanación en función de la temperatura con distintas frecuencias de oscilación. A partir de esas medidas de imanación se obtienen las componentes real (χ') y compleja (χ'') (Figura 3.16).

Para retirar la muestra del instrumento siempre hay que poner el campo a cero ($H=0$) y la temperatura normalmente a 300K (si se va a dejar la muestra en el interior del SQUID durante mucho tiempo después de haber terminado con las medidas hay que programar el sistema para que la temperatura baje hasta 120K, que es la temperatura de mantenimiento del instrumento). Se debería que sacar la varilla lo más recta posible y, solamente cuando se haya asegurado que la pajita está totalmente fuera del compartimento con helio, cerrar la manivela. Si se cerrase con la pajita dentro, la cuchilla la podría cortar y caería en el interior, dañando el instrumento.

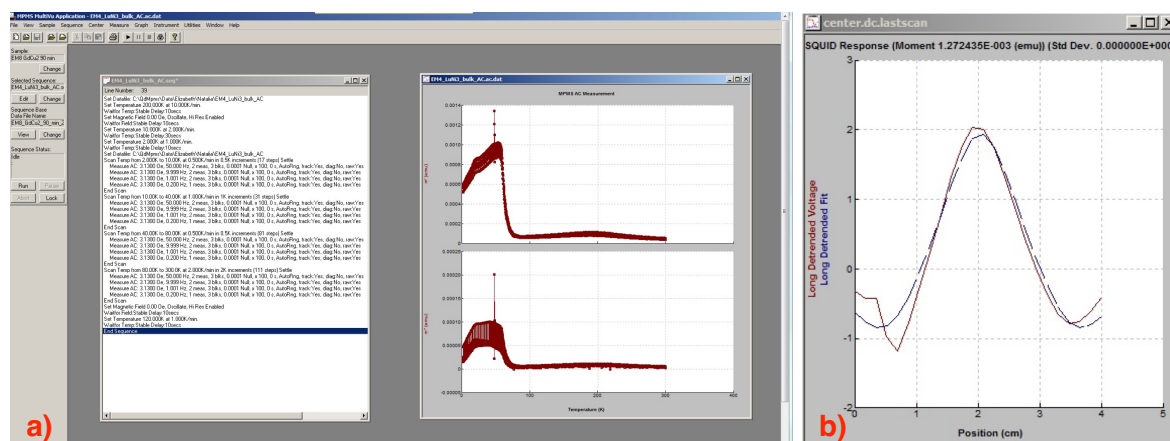


Figura 3.16: a).Secuencia de programación en el SQUID para las medidas de imanación AC de la muestra LuNi_3 bulk. b).Gráfica de centrado de la muestra en el SQUID. La curva discontinua representa el centrado perfecto mientras que la curva roja y continua es el centrado de la muestra introducida.

Capítulo 4

Resultados y Análisis

En esta sección se procederá a mostrar los resultados obtenidos junto con su análisis. Este capítulo se divide en secciones que se corresponden con las distintas aleaciones. En primer lugar se expondrá la muestra de TbCu_2 donde se observa la interacción RKKY entre momentos magnéticos. Se presentarán medidas tanto en estado bulk como en estado nanométrico al pasar por 0.5h y 5h de molienda. Después se pasará a la aleación de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ que representa un sistema electrónico fuertemente correlacionado (SCES) donde se observa el fenómeno de Kondo. Esta también presenta medidas en estado masivo y nanométrico tras 10h de molienda. Finalmente se terminará con las muestras de LuNi_3 y YbNi_3 que solo se presentan en estado bulk.

En todas las muestras se seguirá la misma estructura de análisis. En primer lugar se caracterizarán las muestras estructuralmente en base a las medidas de difracción de rayos X (a excepción de la muestra de YbNi_3) y a continuación se mostrarán los resultados de imanación para su caracterización magnética. Para la muestra de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ también se presentarán medidas del calor específico.

No se han realizado las medidas de difracción de rayos X para la muestra de YbNi_3 ya que con el análisis presentado en [12] ha sido suficiente para caracterizarla y poder interpretar las medidas de imanación, cumpliendo el objetivo de obtener un mayor entendimiento del sistema y los fenómenos que presenta.

4.1. TbCu_2

Se ha llevado a cabo el análisis de este compuesto debido al comportamiento e interacciones observados en investigaciones previas [11] como la interacción indirecta de momentos magnéticos, RKKY. Esto ha facilitado la interpretación de datos en el resto de compuestos tratados en este experimento.

4.1.1. Caracterización Estructural

Se ha llevado a cabo la difracción de Rayos X a temperatura ambiente sobre tres muestras distintas de TbCu_2 , una en estado bulk y otras dos después de 2h y 5h de molienda. Esta aleación presenta una estructura ortorrómbica del tipo CeCu_2 con grupo espacial $Imma$ [13]. Los difractogramas se han analizado siguiendo el Método Rietveld descrito anteriormente y se ha obtenido el tamaño (D) y el Strain (η) de las partículas de muestra, así como la variación en los parámetros de red. La longitud de onda de la radiación de $\text{Cu-K}\alpha$ se corresponde con $\lambda = 1.5425\text{\AA}$. En la Figura 4.1 se muestran los patrones de difracción de las tres muestras, cuyas características y variaciones se comentarán a continuación.

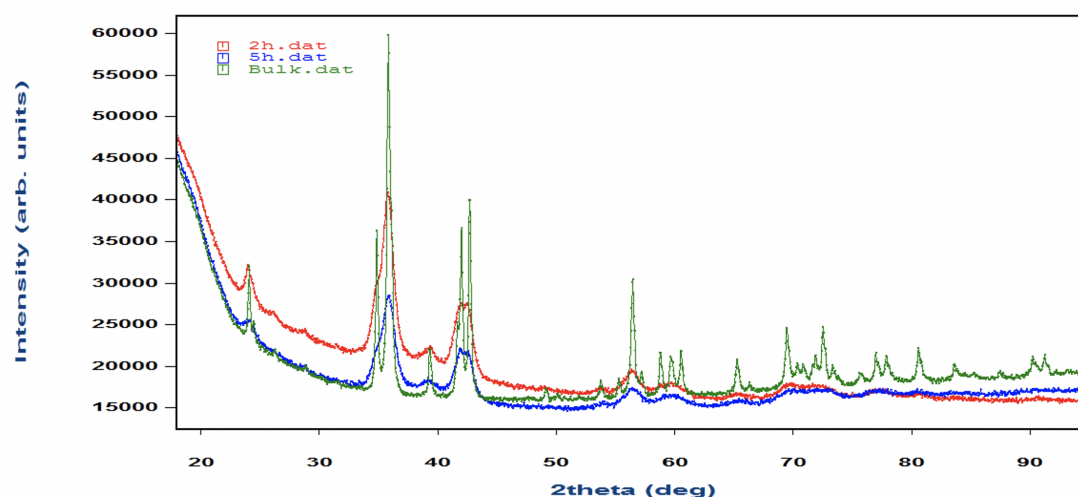


Figura 4.1: Patrones de difracción de las muestras de TbCu_2 de diferentes tamaños. La curva verde se corresponde con la muestra en estado bulk, la azul con la muestra molida durante 5h y la roja con la de 2h.

Las diferencias entre los tres patrones de difracción resultan evidentes a simple vista. Mientras que el difractograma de la muestra bulk presenta numerosos picos de alta intensidad y bien definidos, las muestras nanométricas presentan picos anchos y de menor intensidad que se concentran en los ángulos bajos. Este comportamiento es coherente con el esperado en partículas nanométricas. La variación observada en el ancho del pico se debe principalmente a tres factores: al tamaño de partícula, su Strain o deformación y a los parámetros de Cagliotti (U , V y W).

Tanto el tamaño cristalográfico como el Strain son factores que dependen únicamente de la muestra. El pico de difracción generalmente se ensancha a medida que disminuye el tamaño de la partícula. Así mismo, a partir del ensanchamiento de los picos se puede interpretar la deformación (Strain) experimentada en la muestra al ser molida. Cuando dicha deformación no es uniforme, habrá zonas en las que la distancia interplanar aumente y otras en las que esta disminuya. Cuando la distancia entre planos aumenta el pico de difracción se desplaza hacia ángulos menores, mientras que si dicha distancia disminuye el desplazamiento se produce hacia ángulos mayores. Como consecuencia de observar ambas modificaciones el pico se desplaza hacia los dos lados, dando lugar a un ensanchamiento. A diferencia de las variables anteriores, los parámetros de Cagliotti se ven afectados únicamente por el instrumento de medida.

A continuación se mostrarán los patrones de difracción ajustados siguiendo el Método Rietveld. El análisis en la muestra bulk se ha llevado a cabo únicamente para poder comprobar el mantenimiento de la estructura cristalina con la reducción de tamaño. En los tres difractogramas (Figuras 4.2, 4.3 y 4.4) los datos obtenidos experimentalmente se corresponden con la curva roja mientras que la curva negra representa el modelo ajustado teóricamente. La curva azul de la base muestra la diferencia entre el modelo experimental y el teórico.

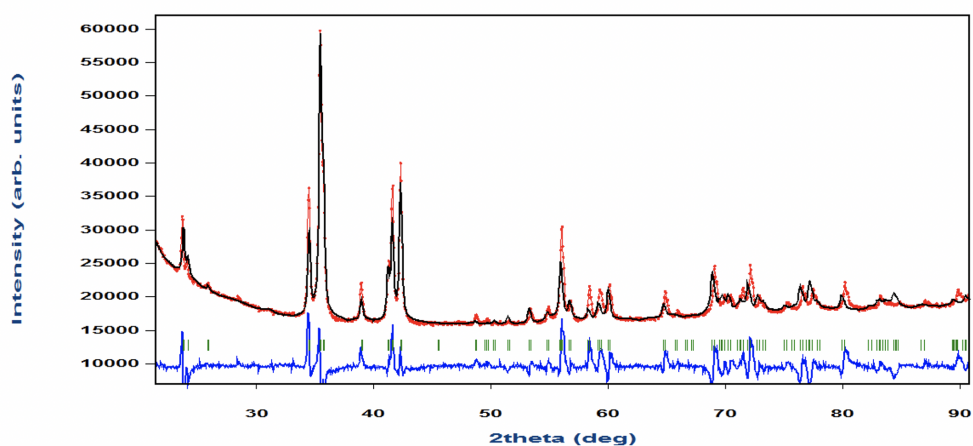


Figura 4.2: Refinamiento Rietveld del patrón de rayos X obtenido para la muestra de TbCu₂ en estado bulk. Los datos obtenidos experimentalmente se corresponden con la curva roja mientras que la curva negra representa el modelo ajustado teóricamente. La curva azul de la base muestra la diferencia entre el modelo experimental y el teórico.

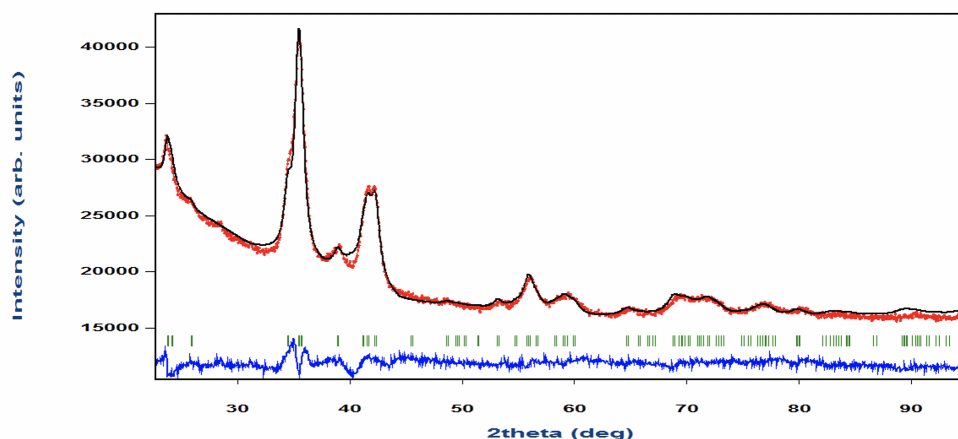


Figura 4.3: Refinamiento Rietveld del patrón de rayos X obtenido para la muestra de TbCu₂ tras 2 horas de molienda.

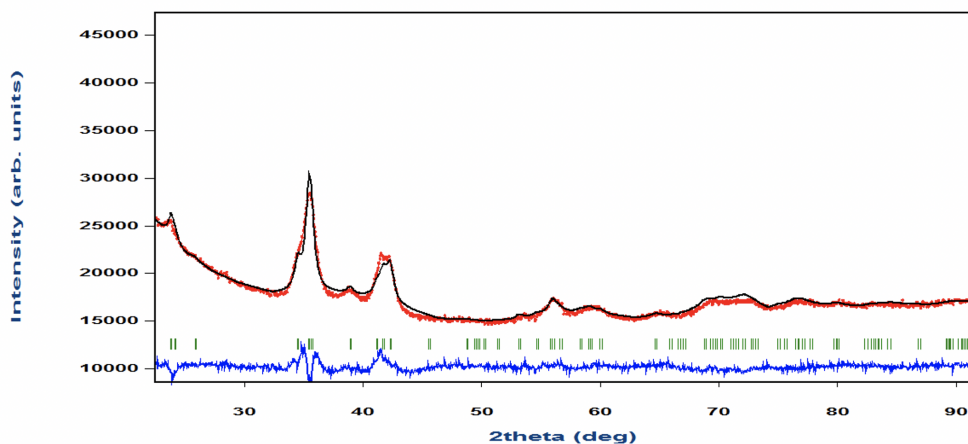


Figura 4.4: Refinamiento Rietveld del patrón de rayos X obtenido para la muestra de TbCu₂ tras 5 horas de molienda.

Los datos obtenidos mediante el ajuste se muestran en la Tabla 4.1. Estos nos han permitido comprobar la efectividad tanto del método experimental usado para reducir el tamaño de las partículas como del método de análisis con el que se han ajustado los distintos parámetros.

Muestra	D/nm	$\eta / \%$	$R_B / \%$	Parámetros de Malla /Å		
				a	b	c
2h	16.75(2)	0.9(9)	12	4.342(5)	6.888(5)	7.369(5)
5h	7.730(6)	0.002(1)	38	4.332(5)	6.890(5)	7.369(5)

Tabla 4.1: Parámetros obtenidos mediante el refinamiento de las curvas de difracción de rayos X de las muestras de TbCu_2 . Se muestran los valores del tamaño de partícula D , el Strain η , el factor de Bragg R_B y los parámetros de malla a , b y c .

Se puede observar que la estructura cristalina se mantiene ya que la variación de los parámetros de malla es despreciable con respecto a la muestra bulk. El tamaño de partícula en cada una de las muestras entra dentro de lo esperado. Las muestras tienen un tamaño que las sitúa dentro de la escala nanométrica, estando por debajo de los 20nm. Esta diferencia en el tamaño de partícula se ve reflejada también en los patrones de difracción (Figura 4.1) como se ha comentado anteriormente.

Por último, con respecto a la validez del ajuste, hay que tener en cuenta el factor de Bragg obtenido para cada muestra. Este indica el porcentaje de precisión conseguido durante el refinamiento. A pesar de ser mayor de lo que cabe esperar para un ajuste ideal, en el que el factor de Bragg debería estar por debajo del 10 %, las dimensiones obtenidas entran dentro del rango esperado para las dos muestras. No obstante, si se compara el valor del tamaño obtenido para la molienda de TbCu_2 de 2h con el obtenido en [11], este presenta un aumento de un $\sim 48 \%$. Esto puede deberse a que la muestra en [11] fue sometida a un tratamiento térmico y las medidas de difracción de rayos X se llevaron a cabo al vacío.

4.1.2. Caracterización magnética

Se ha caracterizado la muestra de TbCu_2 magnéticamente llevando a cabo el análisis de medidas realizadas en el régimen estático (DC) y dinámico (AC).

Imanación DC

Se han representado (Figura 4.5) las curvas de imanación medidas con un campo aplicado de $H=0.2\text{T}$ para las muestras de TbCu_2 bulk y de 5h de molienda. En ambas se observa un pico alrededor de los 50K que se corresponde con la temperatura de Néel T_N (transición antiferromagnética) para el TbCu_2 como se ha comprobado con las medidas en [11]. Este pico sufre un desplazamiento tan ligero que se podría considerar constante para ambas muestras. No se observa el desplazamiento registrado para las muestras de TbCu_2 en [11] con el paso a escala nanométrica. Sin embargo, este comportamiento es consistente con lo visto en [14], donde el pico correspondiente a una transición antiferromagnética tampoco se desplaza.

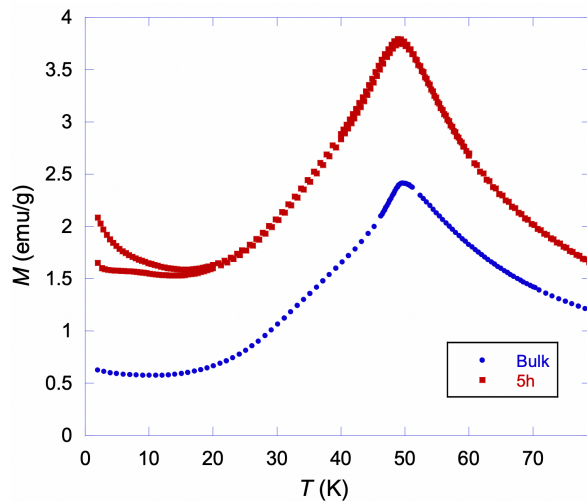


Figura 4.5: Curvas de imanación DC medidas a un campo constante de $H= 2000\text{Oe}$ para una muestra de TbCu_2 bulk y otra molida 5h. Se observan dos picos marcados por flechas alrededor de los 50K que se corresponde con la temperatura de Néel (T_N).

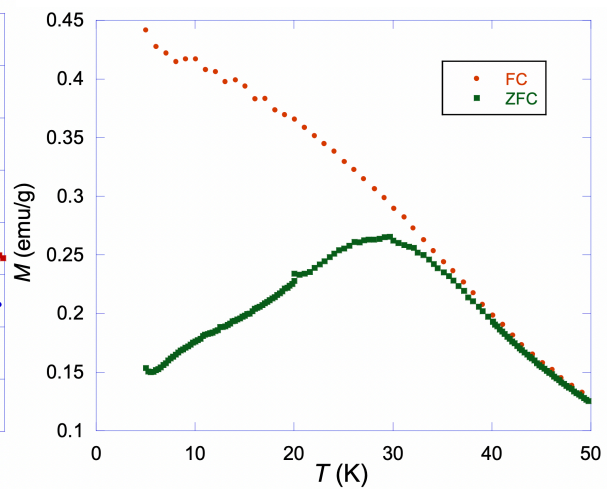


Figura 4.6: Curva de imanación DC medida a un campo constante de $H= 1000\text{Oe}$ para una muestra de TbCu_2 5h. Se observa marcado por una flecha el pico cuya temperatura marca la temperatura de congelación que se corresponde con $T_f= 30\text{K}$ aproximadamente.

A bajas temperaturas se observa una irreversibilidad al separarse las curvas ZFC y FCC por debajo de los 20K, llegando a generar un pico en la muestra nanométrica (curva roja) que no está presente en la muestra bulk. Este se puede observar con mayor claridad en la Figura 4.6 donde se muestran representados los datos de la muestra de TbCu_2 5h medida con un campo aplicado de $H= 1000\text{Oe}$. Este pico, a 30K aproximadamente, no se observa en la muestra bulk ya que se corresponde con la temperatura de congelación o freezing T_f , como viene indicado en la figura, a la que se congelan los espines de las partículas. La irreversibilidad es menor a menor campo aplicado y está relacionada con el carácter desordenado de la temperatura de freezing T_f cuya presencia se debe a un comportamiento de Spin Glass (SG) como va a ser confirmado por las medidas realizadas en el régimen AC. Cuanta mayor pendiente presente la curva FC menor interacción habrá entre espines, mientras que una curva FC que presente una pendiente cerca de ser nula (curva recta) representará un sistema con un nivel elevado de interacción.

Resumiendo, se puede observar como en el compuesto masivo hay una transición antiferromagnética en 50K y al pasar a nanométrica aparece un nuevo estado magnético en las partículas. Este estado se observa a bajas temperaturas y al ser de Spin Glass, representa desorden magnético. Por lo tanto, queda reflejado como el orden se debilita con la reducción del tamaño de partícula.

Imanación AC

Se han analizado las medidas de la susceptibilidad magnética en AC para dos muestras de TbCu_2 , una de 0.5h de molienda y otra de 5h. Estas se han llevado a cabo aplicando un campo muy pequeño en un amplio rango de frecuencias.

En la Figura 4.7 se observa una representación de la parte real (χ') y compleja (χ'') de la susceptibilidad donde se marcan las transiciones correspondientes a cada pico. Se puede observar como en ambas moliendas el pico correspondiente a una transición antiferromagnética (T_N) se mantiene constante (según [15] se necesitan frecuencias muy elevadas por lo menos en el rango de los MHz para hacer que este se desplace). Sin embargo, el pico que representa una fase de SG (T_f) muestra un ligero desplazamiento hacia temperaturas mayores con el aumento de frecuencia, comportamiento

coherente con el esperado para un sistema Spin Glass [15].

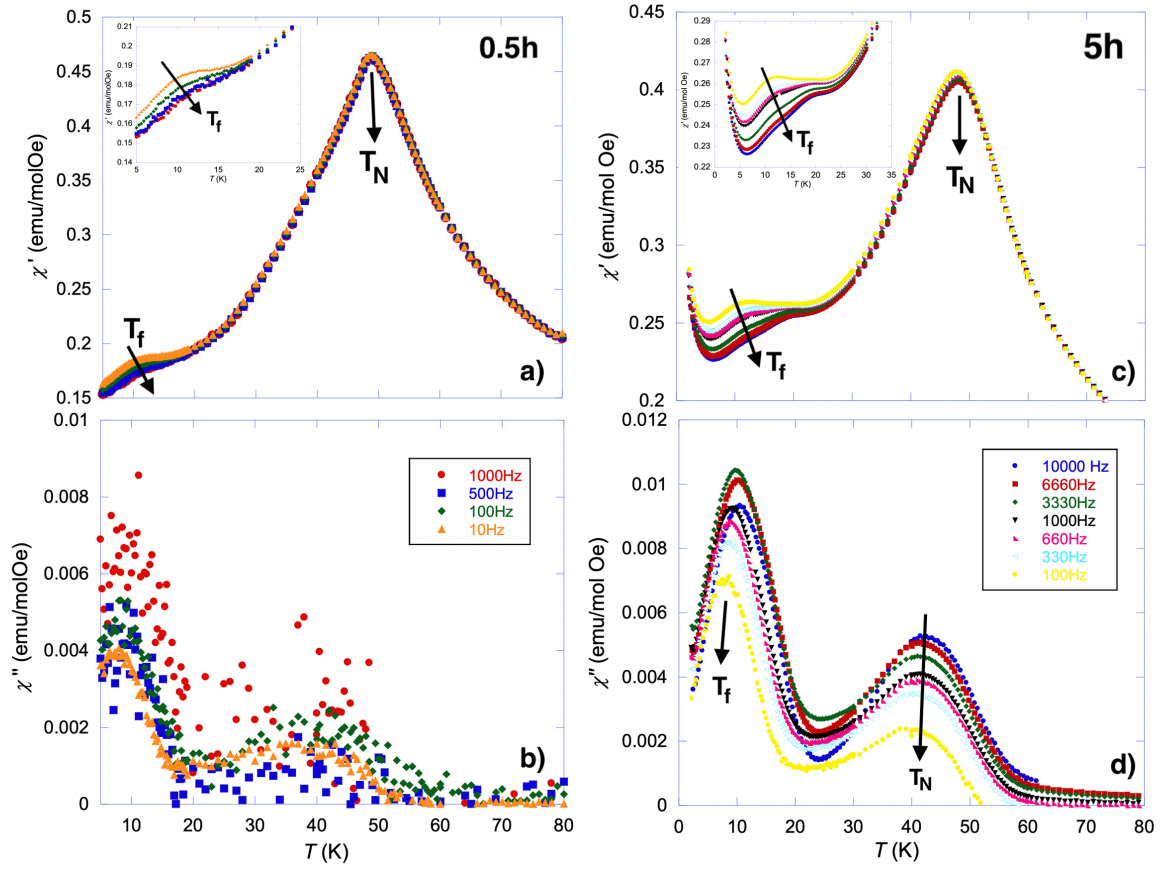


Figura 4.7: Componentes real (χ') y compleja (χ'') de la susceptibilidad en función de la temperatura a diferentes frecuencias para una muestra de TbCu_2 0.5h (a) y b)) y otra de 5h (c) y d)). En la parte real se observan marcados los picos correspondientes a la temperatura de Néel (T_N) y a la temperatura de congelación (T_f). En los recuadros se observa una ampliación de las curvas reales a bajas temperaturas donde ocurre el desplazamiento del pico SG.

Se puede observar cómo las curvas en $\chi''(T, f)$ reflejan las transiciones observadas en la componente real. No obstante, la transición antiferromagnética se ve suprimida, como cabe esperar en sistemas antiferromagnéticos [16], ya que no se produce absorción de energía debido a la ausencia de paredes de dominio. A diferencia del pico T_N , la fase de SG se refleja en la componente compleja con el mismo desplazamiento a temperaturas mayores con el aumento de frecuencia. Esto se puede interpretar como una fuerte absorción de energía debida a un desacople de los espines de la red causados por el proceso de relajación.

Para ambas muestras el pico T_N muestra una temperatura de Néel de aproximadamente 50K, cuyo valor coincide con los resultados obtenidos en el régimen de medidas DC para las curvas ZFC-FC. El desplazamiento observado en los picos T_f debido a la fase de SG ha sido analizado mediante el parámetro δ que es el desplazamiento relativo por decaimiento de la frecuencia f y cuya expresión se corresponde con la Ecuación 4.1 y donde k representa una constante.

$$\delta = \frac{\ln T_f}{\log_{10}(2\pi f)} + k \quad (4.1)$$

Otra de las magnitudes de análisis del pico SG es el exponente dinámico $z\nu$ que se puede encontrar en la Ecuación 4.2

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{T_f - T_{fo}}{T_{fo}}\right)^{-z\nu} \quad (4.2)$$

En dicha expresión T_{fo} representa el valor de la temperatura de congelamiento a un límite de frecuencia $f=0\text{Hz}$, el tiempo de medida τ es el inverso de la frecuencia ($\tau=1/f$) y τ_0 se corresponde con el tiempo de respuesta de los espines y puede variar en función de la concentración de compuestos desordenados.

Se ha realizado un ajuste (Figura 4.8) para obtener las magnitudes correspondientes a la muestra de TbCu_2 0.5h. Este ajuste no ha sido posible para la muestra de 5h ya que esta no se ajusta con un “critical slowing down”, lo cual es esperable por su estado SPM. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.2

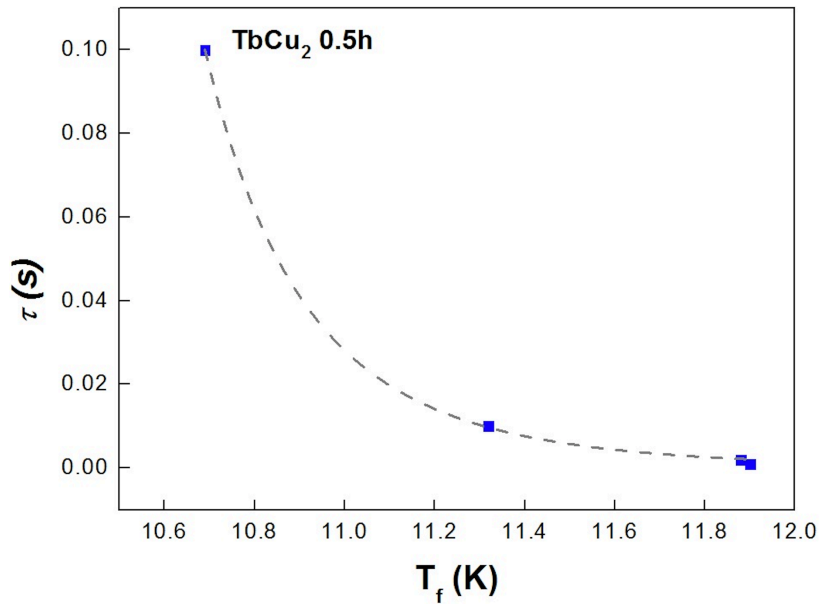


Figura 4.8: Curva de ajuste para la muestra de TbCu_2 0.5h en la que se ha representado τ en función de la temperatura de freezing T_f .

Muestra	δ	τ_0/s	T_{f0}/K	$z\nu$
0.5h	0.057(5)	10^{-8}	9.4(1)	5.6(3)
5h	0.12(1)	—	—	—

Tabla 4.2: Valores del parámetro de desplazamiento relativo δ , tiempo de relajación τ_0 , temperatura de congelación a frecuencia cero T_{f0} y del exponente crítico $z\nu$ para dos muestras de TbCu_2 de 0.5h y 5h.

El valor de δ obtenido para la molienda de 0.5h entra dentro del límite superior de $\delta=0.06$ esperado para sistemas SSG [17] y coincide con el obtenido en [11] para una molienda de TbCu_2 de 2h. Sin embargo, la muestra de 5h presenta un valor propio de un sistema SPM (cuyos valores de δ oscilan entre 0.1 y 0.2) con partículas independientes cuya velocidad de relajación es más lenta.

Con respecto al valor de τ_0 , cuanto menor sea, el sistema tenderá hacia un mayor SG ya que el tiempo de respuesta de los espines será menor (es decir, los momentos magnéticos se comunican a mayor velocidad por lo que habrá una mayor interacción). Sin embargo, este tiende a aumentar en sistemas nanométricos debido al acoplamiento de miles de momentos en la partícula [18]. Los valores en torno a los cuales se puede encontrar esta magnitud para un sistema SG son 10^{-8} - 10^{-13} [14] con lo que el resultado obtenido está dentro de lo previsto. Este, sin embargo, es de una menor magnitud que el hallado en [11] para una muestra de TbCu_2 de 2h ($\tau_0=10^{-6}$) que presenta una relajación más lenta

que, como menciona, es debida a una fase de SG constituida por zonas imanadas de forma aleatoria frente a tener niveles atómicos aleatorios.

Como cabría esperar, la temperatura de congelación cuando $f=0$ (T_{f0}) tiene un menor valor que las registradas experimentalmente a las frecuencias más bajas en las que se ha medido. En el caso de la muestra de 0.5h, la frecuencia más baja se corresponde con $f=10\text{Hz}$ y su tiempo de congelación correspondiente es $T_f=10.69(2)\text{K}$.

Por último, cabe mencionar que el resultado obtenido para el exponente dinámico $z\nu$ en la molienda de 0.5h ($z\nu=5.6(3)$) entra en el rango representativo de sistemas Spin Glass, que están entre $4 < z\nu < 12$ [19]. La muestra TbCu_2 5h no se ha podido ajustar según una ley de potencias de enfriamiento crítico (Ecuación 4.2), en consonancia con su estado SPM revelado por su valor de δ .

4.2. $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$

Este compuesto ha sido objeto de análisis ya que, contrario a las interacciones RKKY presentadas por la muestra de TbCu_2 , este muestra efecto Kondo a bajas temperaturas como se ha podido comprobar en aleaciones de similar composición [12] [4].

4.2.1. Caracterización Estructural

Las medidas obtenidas mediante la difracción de rayos X son de gran interés ya que no solo aportan información acerca de la estructura cristalina de la muestra sino que proporcionan un mayor entendimiento de su simetría y composición. Lo que más llama la atención de los difractogramas obtenidos y se comentará a continuación, es el elevado número de picos y el aumento de su ancho cuando se pasa a escala nanométrica.

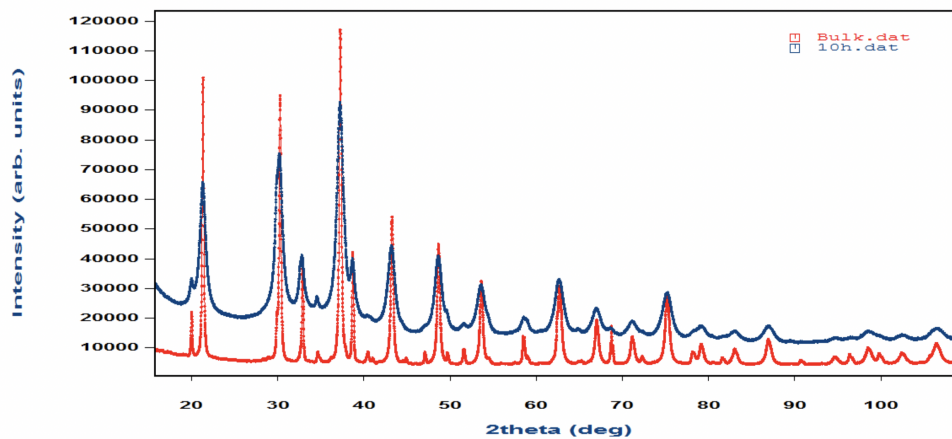


Figura 4.9: Difractograma de la muestra de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ en el que se muestran las curvas correspondientes al estado bulk de la muestra (curva roja) y a la que ha sido sometida a 10h de molienda (curva azul).

Cabe destacar las diferencias entre los patrones de difracción de la muestra bulk y de la muestra con 10h de molienda que se muestran juntas en la Figura 4.9. Lo más evidente es la bajada de intensidad y el aumento del ancho de los picos en la curva correspondiente a la muestra de 10h. Este es un comportamiento metálico que, como se ha comentado con anterioridad (4.1.1), es coherente con el esperado en partículas nanométricas ya que la deformación no es uniforme y las variaciones irregulares en la distancia interplanar hacen que el pico se desplace dando lugar a un ensanchamiento. Así mismo, se puede observar que la muestra no presenta una simetría considerable ya que se observan

numerosos picos de poca intensidad. A mayor simetría, el número de picos disminuirá pero estos aumentarán su intensidad.

Mediante el análisis del difractograma de la muestra de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ bulk se ha obtenido información aproximada sobre las distintas fases presentes en ella. Estas se resumen en la Tabla 4.3, donde también se expresan las características de cada una de las fases presentes en la muestra.

Fase	Grupo Espacial	Parámetro de Malla (Å)	Porcentaje en muestra (%)
$\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$	Pm3m (221)	4.185(5)	75
$\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_2$	Fd3m (277)	7,742(5)	20
$(\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8})_2\text{O}_3$	I213 (199)	10,380(6)	5

Tabla 4.3: Fases encontradas en la muestra de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ bulk, su grupo espacial, parámetro de malla y una aproximación del porcentaje presente de dicha fase en la muestra.

Estos resultados se han comprobado mediante el análisis del difractograma con el programa EVA. En este se ha representado el difractograma de la muestra de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ bulk y se ha ido valorando la posible presencia de distintos compuestos, dependiendo de cuales se ajustaban mejor a los picos de la muestra (Figura 4.10). No obstante, este programa no permite la extracción de datos de forma que estos se puedan convertir a un sistema de interpretación mas sencillo como puede ser una gráfica.

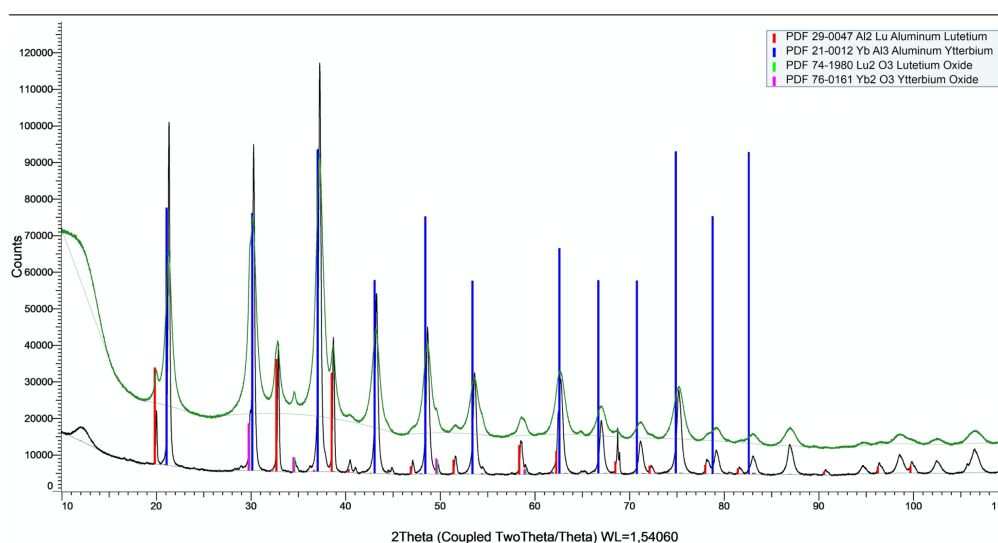


Figura 4.10: Patrón de difracción de la muestra de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ bulk donde viene indicado en cada pico la composición de la fase a la que se debe.

Es posible que la presencia de las diferentes fases en la muestra de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ se deba al proceso utilizado en su confección. La muestra se ha conseguido mediante un proceso de refundido en vez de llevar a cabo el proceso denominado “Annealing” que consiste en el recocido de dicha muestra. El método de refundir la muestra no ha conseguido homogeneizar los distintos componentes de forma que se han creado distintas fases en función del exceso de cada elemento en distintas zonas.

Así mismo, se ha observado mediante el contraste con los resultados obtenidos en [20], que al igual que en la muestra de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ hay presente cierto porcentaje de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_2$, esto ocurre de manera viceversa en la muestra de YbAl_2 .

Una vez caracterizada la muestra en estado masivo, se mostrarán a continuación los resultados obtenidos para la muestra en escala nanométrica. En el caso de las muestras de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ 10h el

ajuste no se ha podido aproximar lo suficiente al patrón de difracción obtenido experimentalmente, por lo que se han tenido que analizar los picos de forma individual (Figura 4.11). Debido a la presencia de distintas fases en la muestra, el objetivo principal ha sido obtener el tamaño de partícula D y el Strain η tomando picos intensos a ángulos bajos.

Es importante tener en cuenta que el número de parámetros a refinar con cada iteración se ve reducido siguiendo este procedimiento ya que su número no debería ser mayor que el de picos tomados. Con este método alternativo, minimizando el rango de ángulos de análisis, se ha conseguido una aproximación de las dimensiones de nuestras partículas y se ha comprobado el mantenimiento de la estructura cristalina.

Cabe mencionar que para realizar el análisis, dado que no había información previa acerca de este compuesto, se han tomado como base los compuestos de YbAl_3 y LuAl_3 . A partir de sus estructuras y simetrías se ha ido caracterizando la muestra de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$. El mismo proceso se ha llevado a cabo para determinar la caracterización de la fase de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_2$ en el compuesto, utilizando las aleaciones de YbAl_2 y LuAl_2 como base (grupos espaciales y parámetros de malla sacados de [13]).

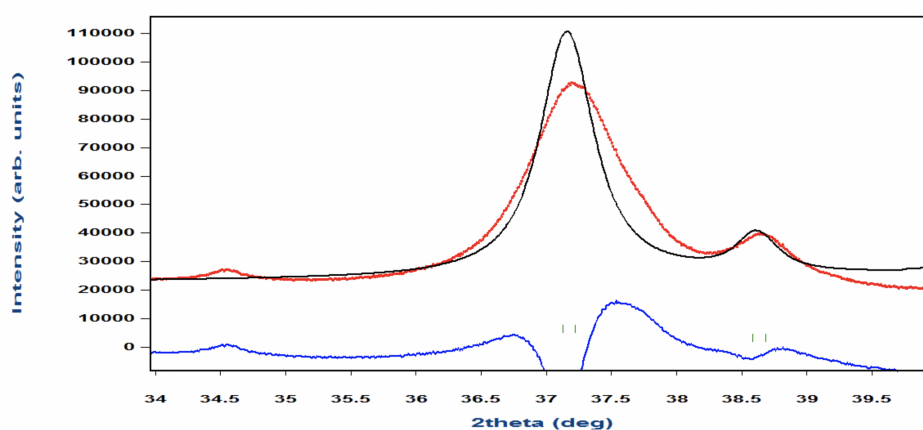


Figura 4.11: Difractograma de la muestra de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ 10h en el que únicamente se analiza un pico dentro de un pequeño rango de ángulos. Los datos obtenidos experimentalmente se corresponden con la curva roja mientras que la curva negra representa el ajuste teórico. La curva azul de la base muestra la diferencia entre el modelo experimental y el teórico.

Los resultados obtenidos mediante el análisis de los diferentes picos tomados en el difractograma de la muestra de 10h se muestran en la Tabla 4.4. Se ha dado más importancia a los valores obtenidos en la muestra de 10h ya que estos son los que han indicado si se ha conseguido entrar en el rango nanométrico. Con el análisis de la muestra en estado bulk únicamente se ha comprobado la coherencia de las dimensiones obtenidas y el mantenimiento de la estructura cristalina en el paso a escala nanométrica.

$2\theta/^\circ$	D/nm	$\eta/\%$	$R_B/\%$
21,27(1)	8,9(5)	0,7(3)	9
37,21(5)	13,0(7)	0,2(1)	23
48,62(2)	7,6(5)	0,2(1)	34
Promedio	10(1)	0,4(5)	22

Tabla 4.4: Valores del tamaño cristalográfico D y de la deformación de la red η obtenidos para los diferentes picos a ángulos bajos 2θ , junto con su factor de Bragg R_B , en la muestra $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ molida 10h. Estos valores se corresponden con los obtenidos mediante el análisis individual de los picos del difractograma.

Se ha determinado una diferencia de un 35 % entre el tamaño promedio obtenido mediante la Ecuación de Scherrer (3.3) y el ajuste de Rietveld para la muestra de 10h. A pesar de esta discrepancia, queda garantizado que la muestra ha entrado en la escala nano, obteniéndose partículas de tamaño promedio 8nm aproximadamente.

4.2.2. Caracterización magnética

Se han llevado a cabo medidas de imanación sobre la muestra de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ bulk y 10h utilizando el magnetómetro SQUID y los resultados se muestran a continuación.

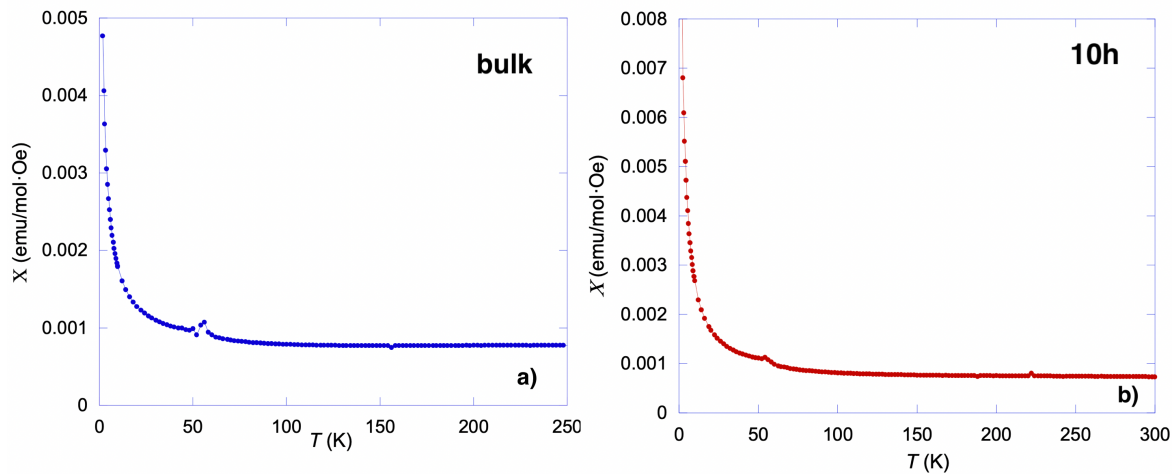


Figura 4.12: Curvas de imanación del compuesto $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ bulk (a) y 10h (b) en la fase FC aplicando un campo $H = 10^4 \text{Oe}$ (1T).

Las curvas de susceptibilidad $\chi = M/H$ obtenidas (Figura 4.12) coinciden con las esperadas para un material paramagnético. En ellas se observa un pico, más marcado en la muestra bulk, en torno a los 54K. Es posible que este pico se deba a la transición de Néel del oxígeno (O_2). Esta se corresponde con una transición antiferromagnética, que se observa tanto en la forma del pico como en el solapamiento de las fases ZFC Y FCC. Su origen puede deberse a una pequeña contaminación de oxígeno en el SQUID, visible debido a la poca señal magnética en la muestra.

Estos resultados coinciden con los medidos en [21] donde se muestran distintas curvas de aleaciones de iterbio con aluminio y en [22] donde los compuestos estudiados muestran la composición $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Al}_3$. Para las muestras con composición de iterbio similar a la medida en este experimento se observa que las curvas de susceptibilidad muestran las mismas características.

En los experimentos [21] y [23], donde se observa una mayor señal magnética, se detecta un máximo en torno a los 100K que es consistente con el comportamiento que cabe esperar en un compuesto de valencia intermedia. En ellos se realiza un ajuste de Curie-Weiss a bajas temperaturas para restar la contribución del óxido Yb_2O_3 , que es antiferromagnético. Se ha seguido la misma metodología para obtener la señal de la muestra de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$, sin embargo, en este caso las medidas de susceptibilidad son muy débiles y la estimación de la contribución del óxido de iterbio es baja por lo que no se puede sacar resultados concluyentes de ella.

4.2.3. Calor específico

El calor específico tiene diferentes contribuciones en compuestos intermetálicos. En este caso se ha obviado la contribución por parte de la red cristalina y únicamente se han analizado la aportación electrónica de la banda de conducción (c_{el}), la contribución fonónica a la red (c_{ph}) y la de los espines

magnéticamente acoplados (c_{mag}).

$$c_p = c_{el} + c_{ph} + c_{mag} \quad (4.3)$$

Cada una de las contribuciones se comporta siguiendo una ley. El calor específico electrónico se corresponde con la ley de Sommerfeld cuya ecuación $c_{el} = \gamma T$ muestra un comportamiento lineal a bajas temperaturas. El coeficiente electrónico γ es proporcional a la densidad de estados de la banda de conducción [24]. En SCES su valor tiende a ser muy elevado [25].

Por otro lado, la componente fonónica c_{ph} (que es la que domina a temperaturas elevadas) tiene una dependencia directamente proporcional al cubo de la temperatura T^3 a bajas temperaturas. Esta contribución sigue el modelo de Debye, que se caracteriza por la temperatura de Debye θ_D .

Por último, la componente magnética sigue un comportamiento proporcional a T^α , denominado de Debye-Einstein. Sin embargo, esta contribución por parte de las transiciones de Spin Glass es despreciable en sistemas canónicos [11] por lo que la curva del calor específico con la que se han obtenido los coeficientes a analizar para una muestra de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ bulk se corresponde con la Ecuación 4.4, únicamente teniendo en cuenta las contribuciones electrónica y fonónica.

$$c_{mag} = c_p - c_{el} - c_{ph} \quad (4.4)$$

Se han llevado a cabo dos ajustes. En el primero, a bajas temperaturas para poder obtener el coeficiente electrónico, se ha tenido que desplazar la curva ligeramente debido a la existencia de un pico negativo a causa de la presencia de óxido. Es por ello que γ está ligeramente sobre-estimado. El segundo ajuste se ha realizado a altas temperaturas con el objetivo de determinar la temperatura de Debye θ_D . Cabe destacar que las medidas se han realizado en un entorno sin campo aplicado ($H=0\text{Oe}$)

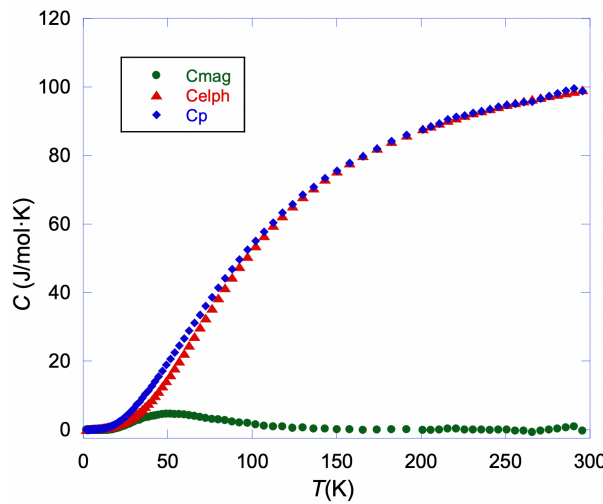


Figura 4.13: Curvas del calor específico en función de la temperatura de una muestra $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ bulk con $H=0$. Se ha representado la curva del calor específico total c_p debido a una contribución magnética c_{mag} y las contribuciones fonónica y electrónica c_{elph} cuyas curvas también se muestran.

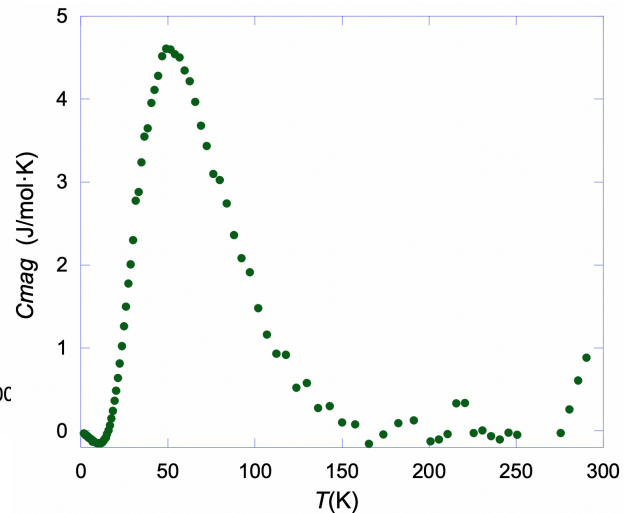


Figura 4.14: Curva del calor específico magnético en función de la temperatura para una muestra de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ bulk con $H=0\text{Oe}$.

Se comprueba en la Figura 4.13 que se cumple la ley $c_p(300\text{K}) = 3nR$ (donde n representa el número de átomos, en este caso 4, y R es la constante de los gases) que indica que a 300K el calor específico debería tener un valor de 100 J/mol·K.

Los valores obtenidos para la temperatura de Debye y el coeficiente electrónico se corresponden con $\theta_D = 403(4)\text{K}$ y $\gamma = 27(3)\text{ mJ/K}^2\text{mol}$ respectivamente.

Se ve que θ_D presenta un valor considerablemente elevado. Sin embargo, este tiene sentido ya que entra dentro del rango mencionado en [22] para muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Al}_3$ (cabe destacar la diferencia de que estas muestras citadas son monocristales o single crystals). Este resultado se puede interpretar como un proceso de gran absorción por parte de los fonones (que causará que c_p también tenga un valor elevado). Esto conlleva la existencia de un entorno cristalino no perfecto, que concuerda con los resultados obtenidos y analizados en la sección de rayos X, donde se observaba un difractograma con numerosos picos poco intensos propios de una red de baja simetría. Es decir, a menor simetría (que implica mayor desorden de la red) mayor absorción, como es el caso en la muestra de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ bulk.

Con respecto al valor obtenido para el coeficiente electrónico γ , si se compara con los resultados en [4] para el compuesto YbAl_3 bulk ($\gamma = 45\text{ mJ/K}^2\text{mol}$), se observa que ambos tienen una magnitud elevada. Si además de compara con el coeficiente del YCu_2 que se corresponde aproximadamente con $\gamma = 7\text{ mJ/K}^2\text{mol}$, se ve que el valor obtenido es tres mayor al que cabe esperar en este tipo de aleaciones. Por lo tanto, se puede concluir que hay una elevada correlación electrónica en la aleación de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$, lo que haría posible la presencia de fenómenos como el efecto Kondo.

4.3. LuNi_3 y YbNi_3

Se ha llevado a cabo el análisis en estas dos aleaciones ya que, gracias a trabajos previos sobre estos comentados anteriormente [12], se ha podido caracterizar la muestra $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$. Así mismo, se ha visto la oportunidad de ampliar su análisis con la medida de distintas magnitudes.

4.3.1. Caracterización Estructural

LuNi_3

Se ha llevado a cabo la difracción de Rayos X sobre una muestra de LuNi_3 bulk. Esta presenta una red cristalina trigonal con grupo espacial R-3m. Sus parámetros de malla se corresponden con $a = 4.913\text{\AA}$, $b = 4.913\text{\AA}$ y $c = 24.219\text{\AA}$ [13]. A continuación en Figura 4.15 se muestra su patrón de difracción.

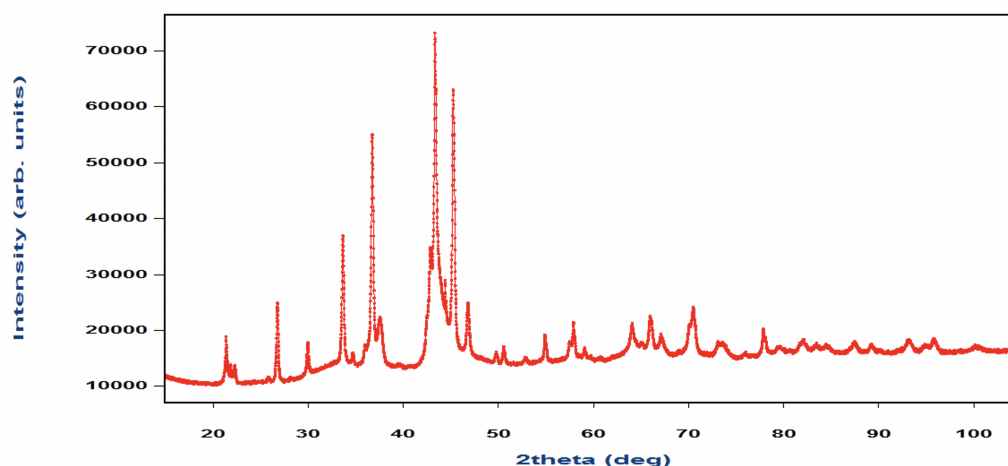


Figura 4.15: Difractograma correspondiente a la muestra de LuNi_3 bulk.

En el difractograma de la muestra LuNi_3 se observan numerosos picos, algunos de los cuales podrían corresponderse con fases espurias. Para analizar el comportamiento magnético de dichas fases se

han realizado medidas de imanación AC. El aplicar un campo pequeño h_{AC} con la variación de frecuencias puede permitir la comprobación de las pequeñas sutilezas magnéticas.

YbNi₃

Como se ha comentado previamente, no se han realizado las medidas de difracción para este compuesto, sino que se ha caracterizado a partir de los resultados obtenidos en [12] donde se establece que este compuesto presenta una red cristalina ortorrómbica del tipo $PuNi_3$ con grupo espacial $R\bar{3}m$. Asimismo, sus parámetros de malla se corresponden con $a=4.922(5)\text{\AA}$ y $c=24.158(4)\text{\AA}$.

4.3.2. Caracterización magnética

LuNi₃

Imanación AC

Se ha representado la componente real (χ') y compleja (χ'') de la susceptibilidad magnética en AC del compuesto LuNi₃, medida a un campo magnético pequeño de $h_{AC}=3.13\text{Oe}$ y sin campo DC aplicado. Las medidas se han realizado a campos bajos para facilitar el observar las fases sin que se vean enmascaradas y la muestra no sea imanada por completo.

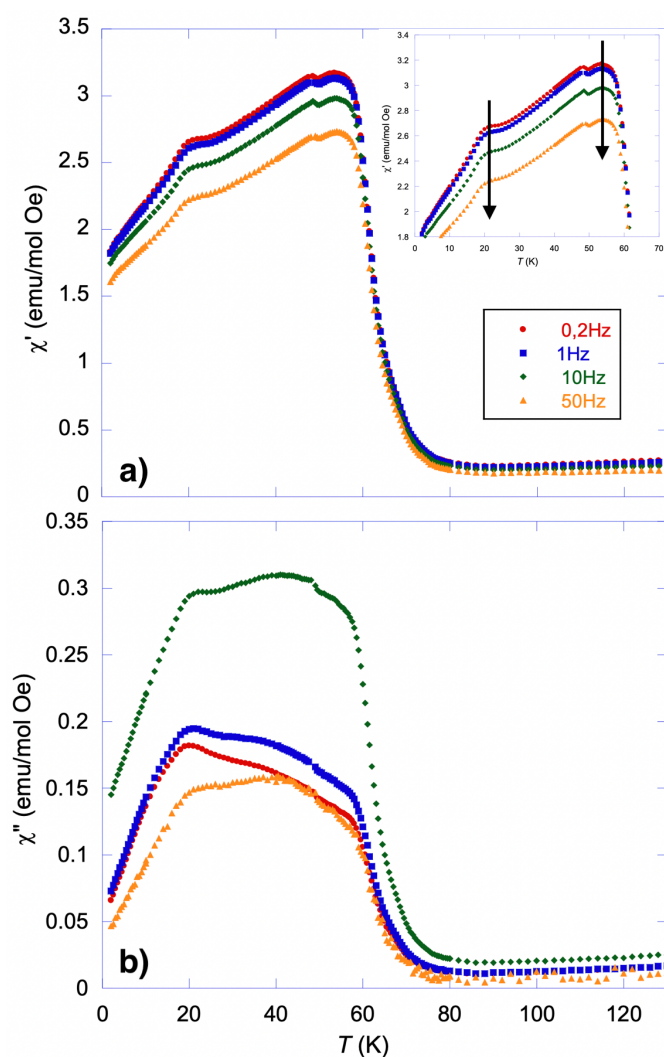


Figura 4.16: Componentes real (χ') y compleja (χ'') de la susceptibilidad magnética en AC en función de la temperatura (T) para la muestra de LuNi₃ bulk. El recuadro muestra una ampliación de los picos donde se observan dos transiciones magnéticas marcadas con flechas.

Se pueden observar dos picos de la Figura 4.16, el primero alrededor de los 20K y el segundo en 54K. Dado que ninguna de las dos transiciones se desplaza con la frecuencia podría tratarse de dos fases ferromagnéticas. Estos resultados coinciden con los obtenidos en el artículo [12] para las medidas AC realizadas en la muestra de YbNi_3 . Sin embargo, habría que analizar este fenómeno con más detalle ya que en aleaciones que presentan mezcla de fases puede presentarse una transición de Spin Glass a bajas temperaturas enmascarada con una transición ferromagnética.

Este comportamiento magnético procede muy probablemente del níquel, que tiene un orden ferromagnético con magnetismo $3d$, ya que el lutecio presenta una naturaleza no magnética por ser un ion trivalente con subcapa completa.

Como se ha comentado previamente, este compuesto ha sido complicado de analizar desde el punto de vista metalúrgico por lo que haría falta más investigaciones con él para poder llegar a resultados concluyentes.

YbNi_3

Imanación DC

Se han llevado a cabo medidas de la imanación en función de la temperatura para una aleación de YbNi_3 bulk. Estas se han realizado aplicando tres magnitudes de campo diferentes ($H=20\text{Oe}$, 100Oe y 1000Oe), lo que ha permitido observar el comportamiento de la muestra con el aumento de campo externo y obtener la temperatura de transición magnética para cada uno.

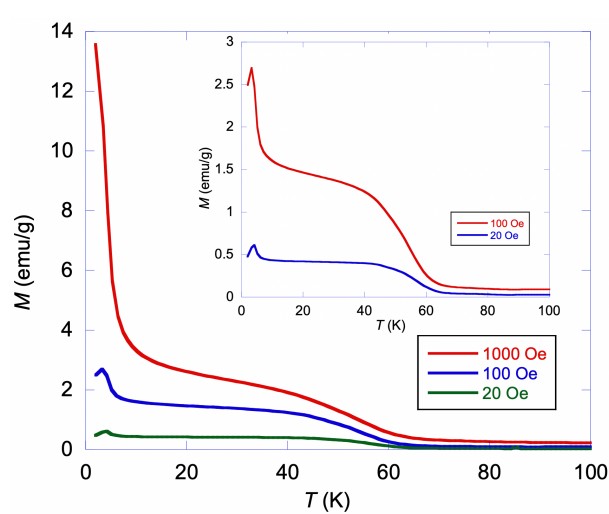


Figura 4.17: Curvas de imanación (M) DC en función de la temperatura (T) para la aleación de YbNi_3 bulk cuando se le aplica distintas intensidades de campo magnético. En el recuadro se observa la diferencia entre las curvas correspondientes a los dos campos magnéticos de menor intensidad.

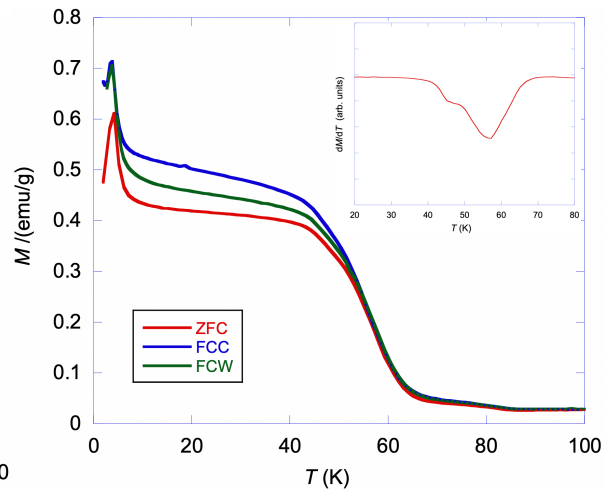


Figura 4.18: Curvas de imanación (M) DC en función de la temperatura (T) para la aleación de YbNi_3 bulk cuando se le aplica un campo magnético de 20 Oe. El recuadro muestra la primera derivada de la imanación a 20 Oe para la curva medida en el proceso de Zero Field Cooling (ZFC). El pico de la curva indica la temperatura a la cual se produce una transición magnética.

H /Oe	ZFC		FCC		FCW	
	T/K	$M/$ (emu/g)	T/K	$M/$ (emu/g)	T/K	$M/$ (emu/g)
20	56,8(6)	0,191(5)	57,1(6)	0,191(5)	57,3(6)	0,191(5)
100	54,2(5)	0,60(2)	54,6(5)	0,56(2)	54,7(5)	0,58(2)
1000	42,6(4)	1,76(5)	42,6(4)	1,76(5)	42,6(4)	1,76(5)

Tabla 4.5: Valores de la temperatura (T), y la imanación (M) DC correspondiente, en las cuales se observa una transición magnética en cada una de las tres fases de medida (ZFC, FCC y FCW) con la aplicación de tres campos magnéticos (H) de distintas intensidades para la muestra de YbNi_3 bulk.

Los valores de la temperatura de transición reflejados en la Tabla 4.5 para los campos magnéticos de $H=20$ Oe y $H=100$ Oe se han obtenido mediante el mínimo de la primera derivada de la curva en cada una de las fases de medida, como muestra la inserción en la Figura 4.18. Para el campo correspondiente a $H=1000$ Oe se puede observar que la curva de imanación se suaviza (Figura 4.17) y su derivada se aproxima a una línea recta. Es por ello que la temperatura de transición magnética se ha obtenido hallando el punto medio entre las dos ligeras inflexiones presentes (a 22K y a 62K aproximadamente).

Con respecto a la Figura 4.18 que representa la imanación de la muestra cuando se le aplica un campo de **20 Oe**, se observa como las tres curvas se separan para temperaturas menores de 56K aproximadamente. Esto indica que se produce una transición magnética (resultado que se confirma con los datos de la Tabla 4.5). Así mismo, en la curva FCC se observa un pico a 3.6K. Esto señala la presencia de correlaciones antiferromagnéticas (AFM). A medida que el campo magnético va aumentando este tipo de correlaciones pasan a ser ferromagnéticas (FM), hecho reflejado en la inserción de la Figura 4.17, donde se puede observar que el pico correspondiente al campo de 100 Oe está mucho menos marcado. Es decir, se observan dos transiciones magnéticas para un campo de 20 Oe, a 3.6K y a ~ 56 K. Cabe destacar la apreciación de dos ligeras curvaturas en 8K y en 43K. En campos magnéticos pequeños esto se puede deber a la presencia de un momento magnético asociado al Níquel, como se menciona en el artículo publicado [12]. Por último, se podría decir que el proceso de imanación se corresponde con uno reversible ya que los picos al inicio de las curvas FCC y FCW solapan.

Las curvas ZFC, FCC y FCW para un campo de **100 Oe** no se muestran en las figuras, pero su forma es similar a las medidas a 20 Oe. No obstante, presentan una curvatura menos evidente (Figura 4.17) y su separación a bajas temperaturas es de menor amplitud. Para este campo, la separación de las curvas empieza a ser observable a los 43K aunque la transición ocurre a los 54K aproximadamente. Así mismo, se observan las dos pequeñas curvaturas asociadas a un momento magnético del Ni [12] en torno a los 10K y 40K.

Los valores de la temperatura de transición y la imanación coinciden en las tres fases de medida para el campo de **1000 Oe**. Esto se debe a que las curvas ZFC, FCC y FCW solapan en todo momento. Este comportamiento indica que el proceso al que se ha sometido el sistema es poco resistente a valores de campo elevados.

Antes de comentar las variaciones porcentuales de las medidas cabe condensar el análisis realizado. Esto es la detección de dos transiciones, una a bajas temperaturas alrededor de los 3.6K y otra a altas temperaturas en 55K aproximadamente. Asimismo, se observa un cierto desorden en la muestra que a pesar de los campos aplicados no se ordena.

Con respecto a las variaciones porcentuales de la temperatura de transición y la imanación con el aumento el campo H (Tabla 4.5), cabe destacar que mientras que la temperatura apenas experimenta una disminución de un 5 % al pasar de un campo de 20 Oe a 100 Oe, la imanación aumenta aproximadamente un 200 %. El porcentaje de variación en la temperatura es mayor en el paso de 100 Oe a 1000 Oe disminuyendo un 21 % aproximadamente. En este caso la imanación aumenta un 200 %

nuevamente. Al tener las magnitudes valores muy próximos en las tres fases (ZFC, FCC Y FCW) para un mismo campo, las variaciones porcentuales de las medidas son similares. Esto valores se traducen en una disminución de la susceptibilidad magnética con el aumento del campo.

Por lo tanto, a partir del análisis de las curvas de imanación se pueden sacar varias conclusiones. Se observan dos transiciones, una de ellas a temperaturas elevadas, alrededor de 55K, y otra a bajas temperaturas cerca de los 3.6K. Mientras que la transición a altas temperaturas puede deberse a una transición Ferrimagnética asociada al Níquel [12], la transición a baja temperatura podría asociarse al Yb. Si bien es cierto que en las Tierras Raras convencionales (como el Tb, Gd o Nd) no existe una hibridación entre los niveles del ion de Tierra Rara y del metal de transición, en iones pesados como Yb o Ce sí ocurre una cierta hibridación de niveles entre la capa 4f de la Tierra Rara (Yb) y 3d del metal de transición (Ni). De este modo, es posible que los electrones del Yb completen la capa de valencia del Ni, “apagando” su magnetismo a bajas temperaturas. En este momento, se produciría una transición de naturaleza ferrimagnética [12] asociada a los iones de Ni.

Esta muestra es de análisis complejo debido al comportamiento de sus dos componentes. No solo se pueden encontrar los efectos de los fenómenos asociados a las tierras raras sino que el níquel es magnético y aparece en forma de contribución ferrimagnética además de tener presente una contribución ferromagnética.

Para finalizar, se mostrarán las curvas isotermas de imanación del YbNi_3 . Estas se corresponden con un ciclo de histéresis (Figura 4.19) que se ha medido variando el campo en un rango de $H = -5 \cdot 10^4 \text{Oe}$ (-5T) a $H = 5 \cdot 10^4 \text{Oe}$ (5T).

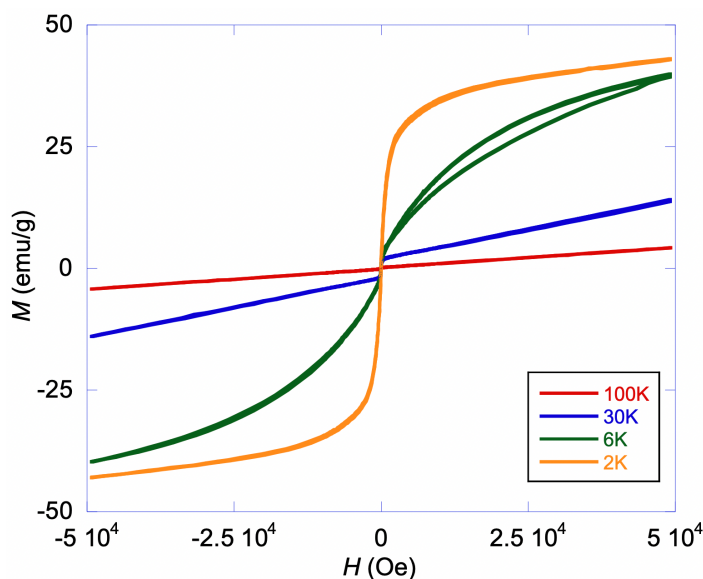


Figura 4.19: Curvas isotermas de imanación (ciclo de histéresis) medidas en DC para la muestra de YbNi_3 bulk.

Se puede observar que tanto el valor de la imanación remanente y del campo coercitivo son cero ($M_r = H_c = 0$) por lo tanto, la muestra no presenta ni imanación ni remanencia. A pesar de que esta no ha llegado a saturar en el intervalo medido, se observa que la imanación disminuye de forma no lineal con respecto al valor máximo del campo registrado ($H = 5 \cdot 10^4 \text{Oe}$).

Así mismo, como también se comenta en [12], hay una ligera curvatura que se observa a campos bajos para curvas de bajas temperaturas (2K y 6K). Esta, como se ha visto en resultados analizados anteriormente, puede ser debida a la presencia de un momento magnético asociado al níquel.

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo se ha llevado a cabo la caracterización estructural y magnética de aleaciones con tierras raras y metales de transición. Los compuestos analizados se corresponden con TbCu_2 , $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$, YbNi_3 y LuNi_3 .

El análisis estructural permite comprobar que la estructura cristalina se mantiene en el paso a escala nanométrica. Asimismo, se ha comprobado que se puede llegar a ella mediante un proceso mecánico de Top-Down consiguiendo partículas de tamaños entre de $D \approx 7\text{nm}$, y $D \approx 17\text{nm}$ en función del tiempo de molienda.

El análisis de Difracción de Rayos X ha permitido conocer de forma aproximada el tamaño y parámetro de red en nanopartículas. No obstante, la presencia de fases adicionales sugieren la necesidad de recocer la muestra para conseguir muestras puras estequiométricamente en el caso de compuestos con Yb y Lu. Asimismo, el llevar a cabo las medidas de difracción al vacío, como se ha observado en [11], podría facilitar el análisis de estas mediante el método Rietveld.

En lo concerniente a las medidas magnéticas, se ha observado un estado antiferromagnético en el TbCu_2 como se establece en [26]. Asimismo, se ha observado la aparición de un estado desordenado Spin Glass asociado al nanoescalado de la muestra.

En la aleación de $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{Al}_3$ se observa una ausencia de magnetismo y un coeficiente electrónico γ elevado que demuestra una alta correlación electrónica. Esto convierte a esta aleación en un excelente candidato para observar efectos anómalos, como valencia intermedia o efecto Kondo. En un futuro sería interesante continuar la investigación con medidas de resistividad y calor específico en las muestras nanométricas.

Se ha comprobado el carácter magnético del Yterbio y no magnético del Lutecio, quedando como vía abierta la investigación de un sistema con una dilución de ambas del tipo $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ni}_3$.

Con todo ello, se concluye que se ha cumplido el doble propósito de conseguir una comprensión completa sobre interacciones magnéticas en iones de Tierra Rara (canje RKKY, efectos anómalos) en aleaciones tanto en estado masivo como nanométrico, así como la apertura de nuevas vías de investigación futuras en materiales no convencionales. La combinación de fenómenos asociados a una Física no convencional, junto con el manejo de un instrumental de laboratorio delicado, han puesto de relieve las dificultades asociadas a este TFG. A pesar de ello, este trabajo sirve como primer paso en esta nueva vía de investigación, abriendo una ruta en un sector que es puntero a día de hoy en el ámbito de la Física de la Materia Condensada.

Bibliografía

- [1] *Iron Oxides: From Nature to Applications*. John Wiley Sons, Ltd, 2016.
- [2] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2010.
- [3] S.-W. Han, C. H. Booth, E. D. Bauer, P. H. Huang, Y. Y. Chen, and J. M. Lawrence, “Lattice disorder and size-induced kondo behavior in $CeAl_2$ and $CePt_{2+x}$,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, p. 097204, Aug 2006.
- [4] C. Echevarria-Bonet, D. Rojas Pupo, J. Espeso, J. Rodríguez Fernández, L. Fernandez, E. Bauer, S. Burdin, S. Magalhães, and L. Barquín, “Breakdown of the coherence effects and Fermi liquid behavior in $YbAl_3$ nanoparticles,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 30, 02 2018.
- [5] M. A. Ruderman and C. Kittel, “Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons,” *Phys. Rev.*, vol. 96, pp. 99–102, Oct 1954.
- [6] S. Zhang, “Tuning geometries and interactions of artificial frustrated nanomagnets.” <https://etda.libraries.psu.edu/files/finalsubmissions/8226> bibliografia.
- [7] M. Querré, J. Tranchant, B. Corraze, S. Cordier, V. Bouquet, S. Députier, M. Guilloux-Viry, M.-P. Besland, E. Janod, and L. Cario, “Non-volatile resistive switching in the mott insulator $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 536, pp. 327 – 330, 2018.
- [8] J. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction*. Taylor & Francis, 1993.
- [9] S. Doniach, *Valence Instabilities and Related Narrow-Band Phenomena. Phase Diagram for the Kondo Lattice*. Boston, MA: Springer US, 1977.
- [10] E. Bauer, “Doniach phase diagram of a kondo lattice; note the different pressure response of Ce and Yb.” <http://www.ifp.tuwien.ac.at/fileadmin/pershomepages/bauerernst/Doniach02.jpg>, 2014.
- [11] C. Echevarria-Bonet, *Size induced electronic and magnetic changes in nanometric Rare Earth alloys*. PhD thesis, 05 2014.
- [12] D. Rojas, J. Espeso, J. Rodríguez Fernández, and E. Jefremovas, “Unusual magnetic behaviour of binary $YbNi_3$ alloy,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 494, p. 165815, 2020.
- [13] P. P. Villars, W. B. W. B. Pearson, L. D. Calvert, and H. Pearson, W. B. (William Burton), *Pearson’s handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. Metals Park, Ohio : American Society for Metals, 1985.
- [14] E. M. Jefremovas, J. Alonso, M. de la Fuente Rodríguez, J. Rodríguez Fernández, J. I. Espeso, D. P. Rojas, A. García-Prieto, M. L. Fernández-Gubieda, and F. Barquín, “Investigating the size and microstrain influence in the magnetic order/disorder state of $GdCu_2$ nanoparticles,” *Nanomaterials*, vol. 10:1117, 2020.

- [15] J. Mydosh, “Spin glasses. an experimental introduction,” *London: CRC Press*, 1993.
- [16] J. M. Rojo, J. L. Mesa, L. Lezama, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, J. R. Fernandez, G. E. Barberis, and T. Rojo, “Spin-glass behavior in a three-dimensional antiferromagnet ordered phase: Magnetic structure of $Co_2(OH)(PO_4)$,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 094406, Sep 2002.
- [17] S. Chandra, H. Khurshid, W. Li, G. C. Hadjipanayis, M. H. Phan, and H. Srikanth, “Spin dynamics and criteria for onset of exchange bias in superspin glass $Fe/\gamma-Fe_2O_3$ core-shell nanoparticles,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 014426, Jul 2012.
- [18] C. Djurberg, P. Svedlindh, P. Nordblad, M. F. Hansen, F. Bødker, and S. Mørup, “Dynamics of an interacting particle system: Evidence of critical slowing down,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, pp. 5154–5157, Dec 1997.
- [19] Z. Fu, Y. Zheng, Y. Xiao, S. Bedanta, A. Senyshyn, G. G. Simeoni, Y. Su, U. Rücker, P. Kögerler, and T. Brückel, “Coexistence of magnetic order and spin-glass-like phase in the pyrochlore antiferromagnet $Na_3Co(CO_3)_2Cl$,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 214406, Jun 2013.
- [20] T. Görlach, C. Pfleiderer, K. Grube, and H.V.Löhneysen, “Low-temperature properties of $YbAl_2$,” *Physical Review B*, 2005.
- [21] D. Rojas, F. Gandra, A. Medina, L. Fernández Barquín, and J. Gómez Sal, “Kondo temperature and heavy fermion behavior in $Yb_{1-x}Y_xCuAl$ series of alloys,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 536, pp. 176 – 181, 2018.
- [22] E. Bauer, C. Booth, J. Lawrence, M. Hundley, J. Sarrao, J. Thompson, P. Riseborough, and T. Ebihara, “Anderson lattice behavior in $Yb_{1-x}Lu_xAl_3$,” *Phys. Rev. B*, vol. 69, 03 2004.
- [23] D. P. Rojas, L. Fernández Barquín, J. I. Espeso, J. Rodríguez Fernández, and J. Chaboy, “Reduction of the Yb valence in $YbAl_3$ nanoparticles,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 094412, Sep 2008.
- [24] R. Naumann, “Introduction to the physics and chemistry of materials,” *Boca Raton: CRC Press*, 2008.
- [25] G. R. Stewart, “Addendum: Non-fermi-liquid behavior in d - and f -electron metals,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 78, pp. 743–753, Jul 2006.
- [26] C. Echevarria-Bonet, D. P. Rojas, J. I. Espeso, J. R. Fernández, M. de la Fuente Rodríguez, L. F. Barquín, L. R. Fernández, P. Gorria, J. A. Blanco, M. L. Fdez-Gubieda, E. Bauer, and F. Damay, “Magnetic phase diagram of superantiferromagnetic $TbCu_2$ nanoparticles,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 27, p. 496002, nov 2015.